

Année 1965

N° d'ordre : 206

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Yves MONTEIL

Ingénieur I. C. P. I.

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Contributions à l'étude du fluorochlorure de sulfuryle et à l'étude de la sulfamide

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 24 Septembre 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. R. A. PÂRIS

Président

J. CUEILLERON

J.-C. MERLIN

} Examinateurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1965

Année 1965

N° d'ordre : 206

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Yves MONTEIL

Ingénieur I. C. P. I.

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Contributions à l'étude du fluorochlorure de sulfuryle et à l'étude de la sulfamide

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 24 Septembre 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. R. A. PÂRIS

Président

J. CUEILLERON

J.-C. MERLIN

}
Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1965



UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA,
JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOLDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique

MM. CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaires

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mlle. MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques

MM. CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mle. GAUTHERON	Chimie biologique
MM. DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
M. LEMOIGNE	Botanique

Maitres de Conférences

MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique électricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M.P.C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle. CALAIS	Mathématiques C.S.U.
M. GUSAKOW	Physique
Mle. THOMAS	Chimie minérale

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

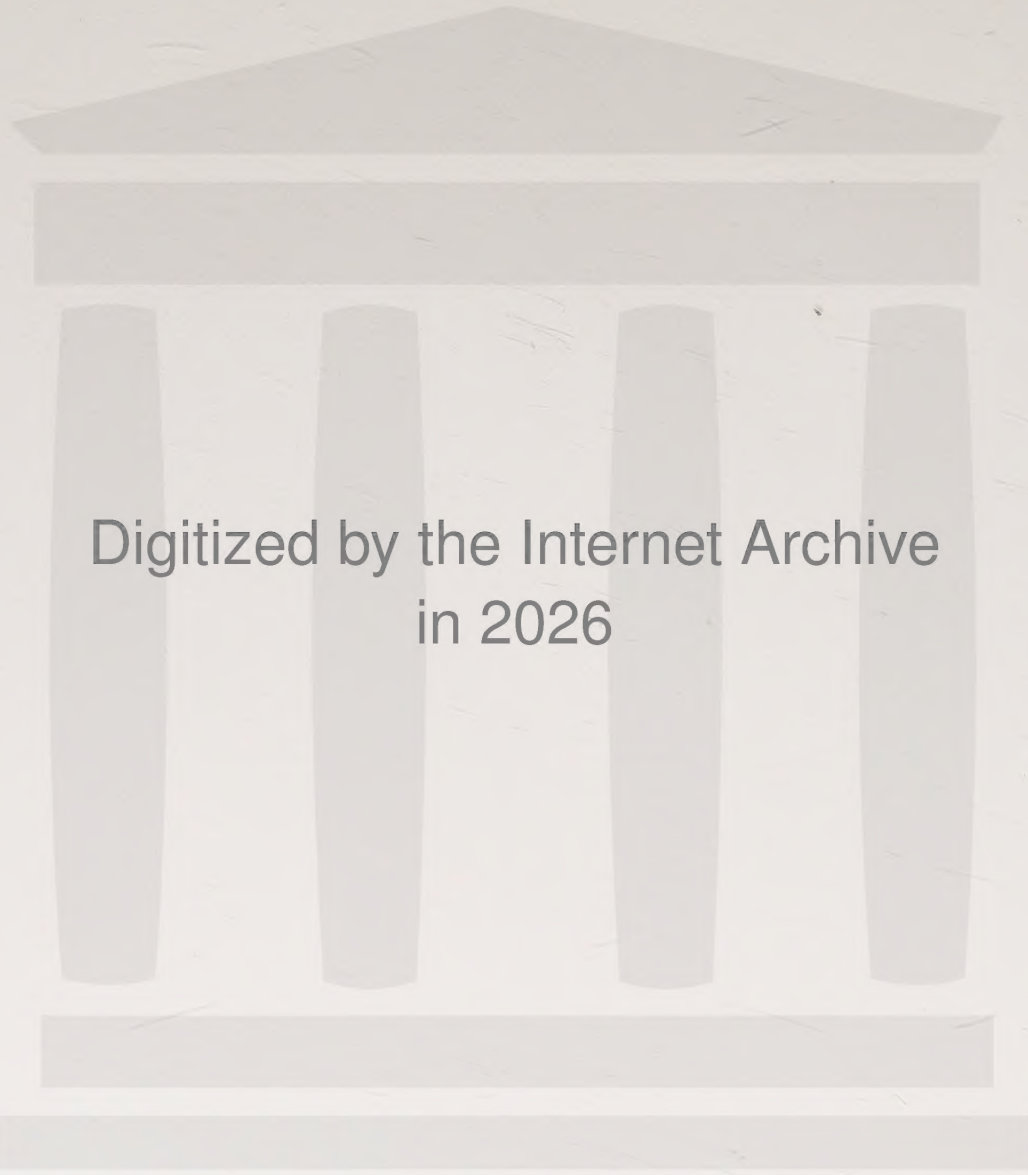
Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

A MES PARENTS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553409_0031

A MON MAITRE
MONSIEUR LE PROFESSEUR
JEAN CUEILLERON

Cette étude a été effectuée à la Faculté des Sciences de LYON sous la direction de Monsieur le Professeur Jean CUEILLERON. Nous ne savons comment remercier notre Maître de la bienveillance avec laquelle il a guidé nos recherches et de la confiance qu'il nous a accordée ; à cette confiance, nous avons été tout particulièrement sensible.

Que Monsieur le Professeur René A. PARIS qui nous a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse veuille bien accepter l'expression de notre respectueuse gratitude.

Monsieur le Professeur J.C. MERLIN a bien voulu examiner notre travail ; nous le prions de recevoir l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

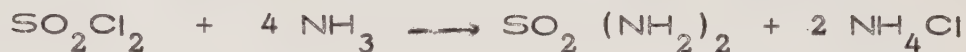
Nous remercions la Direction du Service des Poudres de son appui matériel.

Nous sommes heureux de pouvoir remercier très vivement les Professeurs de l'Institut de Chimie et de Physique Industrielles dont l'enseignement nous a permis d'entreprendre ce travail.

Enfin, que tous nos camarades du laboratoire - et en particulier Mademoiselle Françoise LASFARGUE dont la collaboration a été fructueuse - trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie.

INTRODUCTION

En 1839, REGNAULT (76) prépare, pour la première fois, la sulfamide vraie en faisant agir, sur du chlorure de sulfuryle dissous dans du chlorure d'éthylène, de l'ammoniac à l'état gazeux. Il écrit :



C'est W. TRAUBE (91) qui, le premier, en 1893, décrit les propriétés les plus importantes de ce composé, composé intermédiaire entre ce qu'il est convenu d'appeler "chimie minérale" et "chimie organique".

Actuellement, l'importance industrielle de la sulfamide vraie va en croissant. Pour s'en persuader, il suffit de considérer le grand nombre d'articles et de brevets intéressants d'une part, ses nombreuses applications et, d'autre part, sa préparation.

Chacun sait que les sulfamides utilisés en médecine sont préparés à partir de benzène sulfochlorure, mais on sait

moins que de nouveaux produits pharmaceutiques sont préparés à partir de la sulfamide vraie (18 - 34 - 38 - 55 - 59). L'utilisation de certains dérivés de ce corps comme fongicides, pesticides ou insecticides commence à se généraliser (16 - 27 - 39 - 48). Enfin, la sulfamide est la base de la préparation de polymères variés qui constituent, soit des résines possédant une grande inertie chimique et thermique (29 - 85 - 52 - 71 - 72 - 102), soit des fibres textiles (40 - 37).

Aussi la préparation de la sulfamide a-t-elle fait l'objet de très nombreuses recherches en utilisant surtout le chlorure de sulfuryle comme produit de départ. En particulier, ces dernières années, la réaction en phase gazeuse entre l'ammoniac, le gaz sulfureux et le chlore a été étudiée à l'échelle industrielle (77 - 45). Cependant, la stabilité thermique de la sulfamide limite les possibilités de ces nouvelles synthèses qui ont lieu vers 100°C.

Un rendement en sulfamide, plus élevé que celui donné par la méthode de REGNAULT, a été obtenu par l'utilisation d'ammoniac liquide. Ce mode opératoire, préconisé par EPHRAIM et GUREWITSCH (22), très utilisé au laboratoire, a aussi été employé à l'échelle industrielle (17). Néanmoins, la réaction à basse température entre l'ammoniac liquide et le chlorure de sulfuryle dilué dans un solvant inerte donne, d'après des études récentes (31), de la sulfamide avec un rendement maximum de 60 % par rapport à la quantité de chlorure de sulfuryle mise en oeuvre.

Cette méthode reste cependant le procédé de choix pour préparer la sulfamide au laboratoire (10).

Il paraît impossible d'augmenter le rendement en sulfamide obtenu par cette méthode puisque LEHMANN et KEMPE ont montré, par chromatographie sur papier, qu'au cours de cette réaction, il se forme, en même temps que la sulfamide, de nombreux produits secondaires plus condensés que la sulfamide, possédant l'enchaînement $-NH-SO_2-$ et de formule générale $A (HN-SO_2)_n B$.

La formation de ces dérivés condensés indique que le chlorure de sulfuryle réagit trop brutalement avec l'ammoniac, d'où le faible rendement observé ; il nous a donc paru nécessaire, pour obtenir la sulfamide avec un rendement élevé, d'opérer avec un halogénure de sulfuryle moins réactif. Un essai, dans ce sens, a été fait en 1923 par TRAUBE et REUBKE qui remplacèrent le chlorure de sulfuryle par le fluorure de sulfuryle. Ils obtinrent ainsi un rendement en sulfamide élevé. D'après eux, la réaction entre le fluorure de sulfuryle et l'ammoniac s'écrit :



Cette méthode de préparation n'a, cependant, pas été utilisée par la suite, à cause de la difficulté d'obtention du fluorure de sulfuryle, produit que TRAUBE et REUBKE préparaient par décomposition thermique du fluorosulfonate de baryum.

Dans ces conditions, il nous a paru intéressant d'étudier, en détail, la préparation de la sulfamide à partir du fluorure de sulfuryle. Pour ceci, nous avons préparé le fluorure de sulfuryle par réaction du chlorure de sulfuryle sur les fluorures alcalins. Alors qu'en général la fluoruration d'un oxychlorure minéral conduit à un oxyfluorure entièrement fluoré, la fluoruration du chlorure de sulfuryle, à pression ordinaire et à température modérée, conduit au fluorochlorure de sulfuryle, composé très peu connu.

Nous avons donc étudié les réactions de l'ammoniac, d'une part, avec le fluorochlorure de sulfuryle et, d'autre part, avec le fluorure de sulfuryle, en identifiant avec soin les composés qui, à côté de la sulfamide, se forment simultanément au cours de ces réactions.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous décrivons les méthodes expérimentales utilisées au cours de notre travail et, en particulier, le procédé de chromatographie sur papier utilisé pour mettre en évidence les composés de formule générale $A (HN - SO_2)_n B$.

Le second chapitre est consacré à l'obtention, à la purification et à l'analyse du fluorochlorure de sulfuryle.

L'étude de la réaction du fluorochlorure de sulfuryle sur l'ammoniac en milieu non aqueux, en vue d'obtenir de la sulfamide par une nouvelle méthode, constitue le troisième chapitre.

Dans le quatrième chapitre, nous étudions la formation du fluorure de sulfuryle à partir du fluorochlorure de sulfuryle et la préparation de la sulfamide par réaction du fluorure de sulfuryle sur l'ammoniaque.

Le cinquième et dernier chapitre est consacré à l'étude de la décomposition thermique de la sulfamide.

CHAPITRE I

METHODES EXPERIMENTALES

-:-:-:-

Le manque de méthodes analytiques valables n'a pas permis jusqu'à présent d'étudier de façon satisfaisante les composés qu'on peut considérer comme dérivant de l'ammoniac et de l'acide sulfurique et qui possèdent l'enchaînement $\text{-NH-SO}_2\text{-}$

Ces corps peuvent être classés en trois séries homologues, de formule générale : $\text{A(HN-SO}_2\text{)}_n\text{B}$, séries qui diffèrent les unes des autres par la nature des groupes A et B :

1) - Séries des diamides

La chaîne $\text{-(NH-SO}_2\text{)}_n\text{-}$ est saturée par une molécule d'ammoniac ; les premiers termes de la série $\text{H(HN-SO}_2\text{)}_n\text{NH}_2$ sont bien connus :

- à $n = 1$ correspond la sulfamide
- à $n = 2$ correspond l'imidodisulfamide.

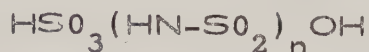
2) - Séries des acides monosulfoniques

Dans cette série la chaîne $\text{-(NH-SO}_2\text{)}_n\text{-}$ est saturée par une molécule d'eau. A la formule $\text{H(HN-SO}_2\text{)}_n\text{OH}$ correspondent :

- pour $n = 1$ l'acide amidosulfonique
- pour $n = 2$ l'acide sulfamide-monosulfonique.

3) - Séries des acides disulfoniques

L'acide sulfurique sature la chaîne $-(NH-SO_2)_n-$;
la formule générale de ces composés devient :



On a :

- pour $n = 1$ l'acide imidodisulfonique
- pour $n = 2$ l'acide sulfamide-disulfonique.

Parmi tous ces dérivés, même les composés les plus simples comme la sulfamide vraie, ne sont jamais préparés purs. On les obtient accompagnés de leurs homologues et les méthodes d'analyse consistant à doser les taux de soufre, d'azote ammoniacal, d'azote total, et à essayer d'isoler les dérivés argentiques, ne permettent pas d'identifier les nombreux constituants contenus dans ces mélanges.

Seul l'emploi de la chromatographie sur papier nous a permis d'identifier les produits obtenus par réaction de l'ammoniac avec le fluorochlorure de sulfuryle ou avec le fluorure de sulfuryle. Cette même méthode nous a permis également de suivre le mode de décomposition thermique de la sulfamide. En plus d'informations purement qualitatives, la chromatographie sur papier donne des indications quantitatives par estimation visuelle de l'intensité des taches.

Par ailleurs, pour identifier ou doser certains des corps rencontrés au cours de cette étude, nous avons utilisé la spectrophotométrie dans le visible et dans l'infra-rouge. Cette technique étant d'un usage courant, nous exposerons seulement la méthode par chromatographie sur papier.

L'étude préliminaire effectuée sur le fluorochlorure de sulfuryle nous a amené à doser un mélange d'ions sulfate, fluorure et chlorure. Pour ceci, nous avons séparé les ions sulfate des ions fluorure en utilisant une résine échangeuse d'anions ; le dosage des ions fluorure étant délicat, nous avons étudié en détail les méthodes de dosage du fluor. Nous précisons donc aussi le mode d'analyse que nous avons utilisé.

CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER

La méthode chromatographique que nous avons employée a été décrite en 1957 par H. A. LEHMANN et G. KEMPE (58). Elle nous a permis de faire des analyses qualitatives, et, par estimation visuelle de l'intensité des taches, d'apprécier le taux des différents produits formés.

Nous savons que la quantité de produit à mettre en

oeuvre pour une analyse chromatographique est très faible ; les auteurs donnent 4γ comme limite de sensibilité inférieure et nous avons pu, au cours de notre travail, détecter des traces de corps contenant 2γ de soufre. Nous préparions en effet des solutions contenant 20 milligrammes de soufre dans 1 millilitre et nous mettions en oeuvre environ 1 microlitre de ces solutions.

Nous avons utilisé le papier Schleicher et Schüll 2040 a. Son lavage préalable par une solution acide n'apporte pas une meilleure résolution des taches sur le chromatogramme ; nous avons abandonné ce traitement qui n'a pour effet que de diminuer la résistance mécanique du papier.

Nous avons adopté la forme de papier proposée entre autres par MATTHIAS (61) et utilisée par PORTHAULT (75). La bande de papier comporte une languette sur laquelle la tache de départ est déposée (figure 1). Les chromatogrammes effectués sur les pistes extrêmes sont perturbés (42), nous ne les avons donc pas utilisés. Pour avoir une meilleure estimation visuelle des taches nous n'avons pas employé toutes les pistes mais nous avons laissé un couloir entre chacune d'elles (figure 2). La cuve de chromatographie dont nous disposons (chromatotank PLEUGER) nous a permis d'effectuer simultanément des chromatographies sur six pistes différentes.

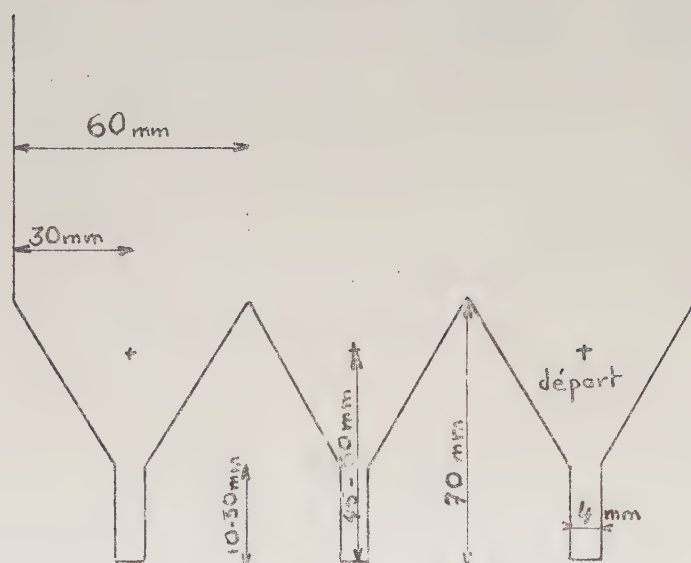


Figure 1 - Forme du papier utilisé en chromatographie

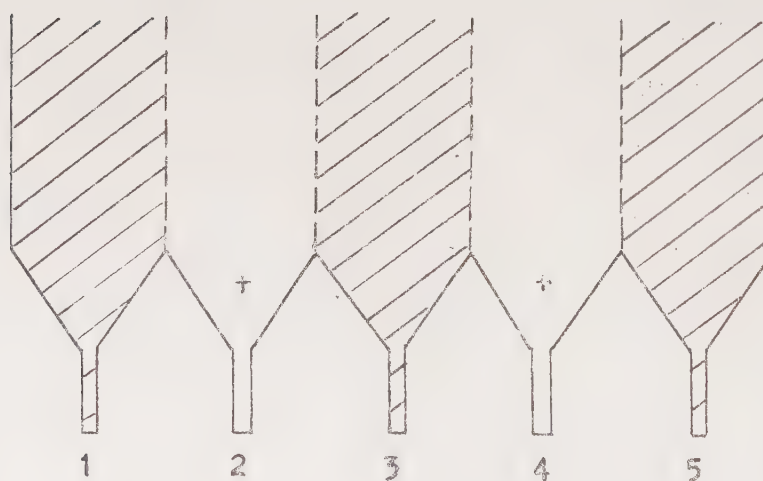


Figure 2 - Utilisation des différentes pistes du chromatogramme

1 - 3 - 5 : Pistes inutilisées

2 - 4 : Pistes utilisées

Sur le chromatogramme, la tache de départ avait un diamètre toujours très faible (0,5 centimètre) et, par un séchage rapide à l'air chaud, nous évitions son étalement. Si la solution utilisée était plus diluée, qu'il a été dit ci-dessus, la tache de départ était constituée par le dépôt de plusieurs gouttes.

Nous nous sommes servis avec succès de deux solvants alcalins préconisés par LEHMANN et KEMPE :

<u>SOLVANT I</u>		<u>SOLVANT II</u>	
Dioxanne	: 68,5 ml	Isopropanol	: 30 ml
Eau	: 31,4 ml	Ethanol à 96 %	: 40 ml
Ammoniaque	:	Eau	: 29 ml
à 24° Bé :	0,1 ml	Ammoniaque à 24° Bé :	1 ml

Nous avons utilisé la technique de chromatographie ascendante. L'atmosphère entourant le papier est saturée de solvant et la composition de ce dernier reste constante pendant toute la durée du développement, effectué dans la mesure du possible, sans variation de température. Une température constante et peu élevée (18°C) était obtenue en plaçant la cuve à chromatographie dans une cave ; ceci avait de plus l'avantage de maintenir le chromatogramme à l'abri de la lumière directe.

Le bas du chromatogramme est plongé sur une hauteur d'environ 1 centimètre, dans le solvant contenu dans une

augette placée au fond de la cuve. Le temps de développement des chromatogrammes pour obtenir une migration du front de solvant d'environ 30 centimètres est assez long : en moyenne 14 heures. Les chromatogrammes sont ensuite sortis de la cuve et séchés dans un courant d'air chaud.

La révélation des taches données par les produits de formule $A(NH-SO_2)_n B$ revient à caractériser le soufre qu'ils contiennent après sa transformation en anion sulfate. Malheureusement, cet anion fait partie des ions difficilement décelables par chromatographie sur papier.

POLLARD et Mc OMIE (74), les premiers, essayèrent de révéler, par chromatographie sur papier, l'anion sulfate. Pour cela ils enduisent le chromatogramme d'une solution constituée par un mélange de permanganate de potassium et de nitrate de baryum ce qui fait passer les produits soufrés à l'état de sulfate de baryum. Ils placent ensuite, après séchage, les chromatogrammes dans une enceinte contenant de l'acide chlorhydrique gazeux ; d'après les auteurs, le permanganate de potassium pur est réduit, par l'acide chlorhydrique plus rapidement que le permanganate mêlé au sulfate de baryum, lequel tend à enrober localement les petits grains de permanganate. Dans ces conditions, la présence d'un ion sulfate est indiquée par une tache rose-rouge, le fond du papier étant blanc. Cette méthode est peu sûre et de sensibilité médiocre.

Antérieurement, dans un but très différent (détermination de l'âge d'un manuscrit par étude de l'encre), METZGER, O. HESS et RAHL (64) transforment les ions sulfate en sulfate de plomb, puis révèlent le sulfate de plomb au moyen d'une solution de sulfure de sodium. Cette technique a été transposée par LEHMANN et KEMPE pour rechercher l'anion sulfate par chromatographie sur papier et leur méthode nous a donné entière satisfaction.

Dans notre cas particulier, nous avons à caractériser des corps contenant du soufre qu'il fallait, par oxydation, transformer en sulfate ; simultanément ceci éliminait entre autres les groupements $-NH_2$ contenus dans certains dérivés ammoniacaux de l'acide sulfurique. Pour faire cette opération, nous avons utilisé le procédé décrit ci-dessous et dû à LEHMANN et KEMPE (56) :

Après séchage, les chromatogrammes, obtenus comme il a été dit, sont placés dans une atmosphère de vapeurs nitreuses pendant deux heures, puis, pendant un quart d'heure, dans une étuve à $100^{\circ}C$. L'oxydation du soufre en anion sulfate étant ainsi réalisée, nous pulvérisons une solution de nitrate de plomb sur les chromatogrammes. Les ions plomb en excès sont éliminés du chromatogramme préalablement séché, par abandon de celui-ci dans une solution saturée de sulfate de plomb : l'excès d'ion plomb est transformé en sulfate de plomb par les anions sulfate contenus dans la solution saturée. Le chromatogramme est alors retiré du bain et lavé à l'eau distillée. Après

séchage, nous vaporisons sur les chromatogrammes une solution alcaline de sulfure de sodium à 2 %. Le sulfate apparaît à l'état de taches de sulfure de plomb brun foncé, sur un fond coloré en jaune clair ; ce fond jaune est dû à l'attaque du papier par les vapeurs nitreuses.

Comme il est habituel en chromatographie sur papier, par suite de l'imprécision des valeurs de $R_f^{(*)}$ obtenues, nous avons dû opérer avec des corps témoins. Cependant quelques rares données de la littérature relatives aux composés ammoniacaux de l'acide sulfurique, nous ont permis d'identifier certains composés dont la synthèse était des plus délicates. Nous avons eu alors une meilleure concordance entre nos résultats et les données de la littérature en utilisant, à la place du R_f , le P_k introduit par MORTIMER (67), et défini comme étant le rapport :

$$P_k = \frac{\text{distance parcourue par le composé}}{\text{distance parcourue par la sulfamide}} \times 100$$

Nous donnons sur la figure (3), à titre d'exemple, la reproduction d'un chromatogramme que nous avons obtenu ; nous y indiquons les formules, les symboles et les noms des corps ainsi identifiés.

Si nous représentons les composés ainsi détectés par la formule générale $\cdot (HN-SO_2)_n E$, notre méthode chromatographique nous permet d'identifier tous ceux pour lesquels n est

(*) R_f : abréviation anglaise de Rawling Flow



Sa

Sulfamide



I.D.Sa

Imidodisulfamide



A.S.

Amidosulfonate



I.M.S

Imidodisulfonate



S.D.Sa

Sulfuryl-disulfamide



Sa.h.S

Sulfamide monosulfonique



Sa.D.S

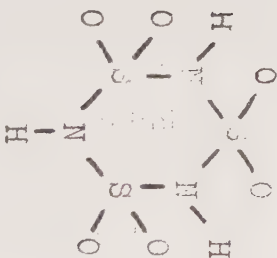
Sulfamide disulfonique

Sulfate



T.S

Trisulfimide



SOLVANT I

+

Figure 3 - Chromatogramme obtenu avec le produit de réaction $\text{SO}_2\text{ClF-NH}_2$ à -15°C

égal à 1 ou à 2 et certains de ceux pour lesquels $n = 3$. Les composés plus condensés migrant peu sur le chromatogramme (faibles valeurs des R_f) la résolution de leurs taches est mauvaise (trainées). Comme il n'existe pas de méthode permettant la synthèse certaine de corps ayant un degré de condensation correspondant à des valeurs de n égales ou supérieures à 3, il est exclu d'utiliser de tels corps comme témoins.

ANALYSE DU FLUOROCHLORURE DE SULFURYLE

L'hydrolyse du fluorochlorure de sulfuryle s'effectue rapidement au contact d'une solution alcaline ; elle donne une solution contenant en mélange des anions sulfate, chlorure et fluorure. D'une part, on peut doser les chlorures en présence des anions sulfate et fluorure et d'autre part, les éliminer facilement de ce mélange par précipitation sous forme de chlorure d'argent. Par contre, la séparation des fluorures et des sulfates est très délicate ; cette séparation est cependant nécessaire si on désire connaître la composition de la solution obtenue par hydrolyse.

Après séparation, il sera possible de doser les ions fluorure, soit par volumétrie, soit par gravimétrie, soit par colorimétrie.

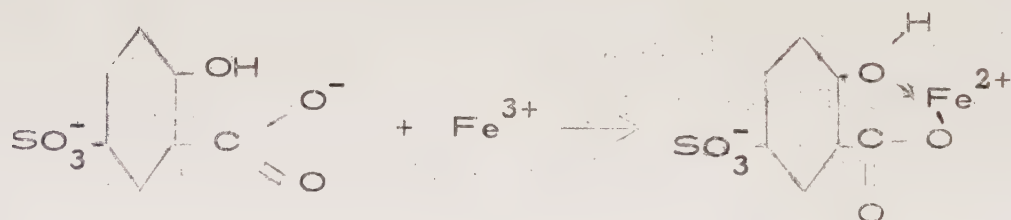
Les méthodes volumétriques qui ont été améliorées par un choix judicieux des indicateurs colorés restent néanmoins très imprécises et extrêmement délicates ; en particulier, le virage des indicateurs utilisés est très difficile à apprécier et l'emploi de témoins n'améliore pas suffisamment la sensibilité (13).

La meilleure méthode gravimétrique est celle qui consiste à précipiter le fluor à l'état de fluorure de calcium ; cependant, en présence de sulfate, celui-ci précipite simultanément à l'état de sulfate de calcium. Dans ce cas, K. WIECHERT et M.L. BURANDT (103) proposent de séparer le fluorure du sulfate en l'entraînant à l'état de fluorure de bore. Cette opération est réalisée par addition d'acide perchlorique et d'acide borique au précipité constitué par le mélange de sulfate et de fluorure de calcium. Après élimination du fluor, le précipité est lavé par le moins possible d'alcool méthylique, ce qui a pour effet de dissoudre l'excès d'acide perchlorique, l'excès d'acide borique et le perchlorate de calcium qui a pu se former. La perte de masse subie par le précipité des sels de calcium, à la suite de ce traitement, correspond à la quantité de fluorure de calcium contenue dans le mélange.

Les différentes méthodes colorimétriques de dosage du fluor consistent à mesurer la densité optique d'un composé coloré obtenu par action d'un réactif approprié sur un cation qui peut être complexé par les ions fluorure. De nombreuses méthodes spectrophotométriques ont été décrites ; elles sont généralement plus précises et plus faciles à mettre en oeuvre que les méthodes gravimétriques. Sans être complet nous pouvons

citer comme cations complexables par le fluor et susceptibles de donner des combinaisons colorées par des réactifs appropriés : Zr (IV), Fe (III), Ti (IV), Al (III). En particulier, l'ion ferrique donne des complexes colorés avec le thiocyanate (86 - 87), le ferron (24 - 97), l'acétylacétone (4), le salicylate (53) et le sulfosalicylate (98).

Au cours de ce travail, nous avons dosé le fluorure au moyen du complexe ferrisulfosalicylique (54). La formation de ce complexe de couleur violette, peut s'écrire, sous forme ionique, dans les conditions où nous opérons :



Si nous ajoutons des ions fluorure à une solution de ce complexe, la coloration violette de la solution va diminuer puisque les ions fluorure donnent avec le fer ferrique un ion complexe incolore $(\text{FeF}_6)^{3-}$ plus stable que le complexe ferrisulfosalicylique. Donc, en mesurant la diminution de densité optique de la solution, diminution due à la décomposition du complexe ferrisulfosalicylique coloré, nous pouvons connaître la quantité d'ions fluorure ajoutée.

Le complexe ferrisulfosalicylique est stable dans un

intervalle de pH assez faible : en utilisant le mélange tampon monochloracétique, nous opérons à $\text{pH} = 2,9$.

La densité optique des solutions du complexe ferrisulfosalicylique ne suit pas la loi de Beer et elle varie avec la température ; il faut donc faire un étalonnage préalable. Enfin le complexe évolue au cours du temps, ses solutions ne doivent pas être conservées plus de 10 jours.

Lors de la mise en oeuvre de cette méthode colorimétrique, la présence d'anions sulfate est infiniment plus gênante qu'en gravimétrie ; en effet, l'ion sulfate donne avec les ions ferriques du sulfate ferrique peu soluble. Quoiqu'il en soit nous avons préféré effectuer le dosage spectrophotométrique du fluor en éliminant préalablement le sulfate, plutôt que faire une gravimétrie longue et délicate qui nous aurait évité cette séparation, ceci d'autant que la présence des cations sodium dans notre solution (ions introduits lors de l'hydrolyse du fluorochlorure de sulfuryle) aurait été gênante pour les opérations gravimétriques.

Pour séparer le fluorure de notre solution contenant le mélange d'ions sulfate, fluorure, et chlorure s'offraient à nous deux méthodes : séparation par distillation de l'acide fluosilicique ou séparation par résine échangeuse d'anions.

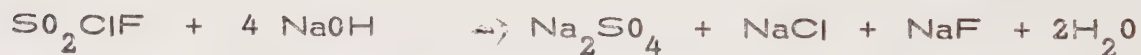
L'ion fluorure est habituellement séparé par la méthode de WILLARD et WINTER, méthode qui consiste à transformer l'ion fluorure en acide fluosilicique et à distiller celui-ci (105)

Cette méthode présente de nombreuses difficultés, entre autres, elle nécessite, pour opérer dans de bonnes conditions, d'utiliser un appareillage en verre ordinaire plutôt qu'en "Pyrex".

Dans ces conditions, la séparation du fluorure par passage sur une résine échangeuse d'anions nous est apparue comme une méthode assez séduisante. A notre connaissance, on a rarement utilisé les résines échangeuses pour isoler les ions fluorure contenus dans un mélange d'anions (69 - 70 - 108).

Compte tenu des considérations précédentes, nous avons mis au point la méthode d'analyse suivante :

Le fluorochlorure de sulfuryle est hydrolysé par une solution de soude titrée en excès :



L'acidité totale fournie par l'hydrolyse est dosée, en retour, par une solution d'acide chlorhydrique titrée.

Le dosage des ions chlorure est effectué par potentiométrie, à l'aide d'une solution titrée de nitrate d'argent, après acidification par l'acide nitrique, de la solution alcaline résultant de l'hydrolyse du fluorochlorure de sulfuryle.

L'élimination des chlorures contenus dans la solution, en vue du dosage des fluorures, est effectuée facilement par addition d'une solution saturée de sulfate d'argent. Après élimination du chlorure d'argent, il reste en solution un mélange de sulfates et de fluorures.

SEPARATION DES ANIONS FLUORURE ET SULFATE

La séparation des anions fluorure et sulfate est effectuée à l'aide d'une résine échangeuse d'anions. La mise au point de cette méthode a été très délicate. La résine amberlite I.R.A. 400 (sous forme OH^-), placée dans une colonne de 40 cm de hauteur et de 1 cm^2 de section nous a permis une bonne séparation. Nous avons effectué des essais avec des solutions de fluorures et de sulfates portant sur un volume de 100 millilitres et contenant de 1 à 3 millimoles de chacun des anions fluorure et sulfate dans les rapports 1/1 et 1/2 ; la totalité des anions qui existent dans la solution est fixée sur la résine avec une vitesse de passage de 2 millilitres par minute. Les essais d'élution ont été effectués avec des solutions de soude dont le titre varie de 0,1 N à N. Un volume de 100 millilitres de solution de soude 0,5 N, avec une vitesse de passage de 1 millilitre par minute élue sélectivement et totalement l'anion fluorure. Les faibles concentrations des solutions d'anions fluorure recueillies au bas de la colonne conviennent très bien pour le dosage colorimétrique du fluor.

Nous n'avons pas essayé de recueillir l'anion sulfate en éluant la colonne par une solution de soude plus concentrée. Les dosages de sulfate, sous forme de sulfate de baryum, que nous aurions pu faire après cette opération auraient manqué de précision tant à cause de la dilution des solutions obtenues qu'à cause de la présence des ions sodium. De plus, le sulfate d'argent utilisé pour éliminer les chlorures apporte dans la solution une quantité d'anions sulfate difficile à connaître exactement.

DOSAGE DES FLUORURES

Pour effectuer le dosage colorimétrique des fluorures nous utilisons les solutions suivantes :

- Tampon monochloracétique N/10 : 18,90 grammes d'acide monochloracétique U.S. Prolabo, 100 millilitres de soude normale ; on complète à un litre avec de l'eau.

- Acide sulfosalicylique : 9,530 grammes par litre d'acide sulfosalicylique R.P.

- Nitrate ferrique M/10 : 40 grammes de nitrate ferrique R.P., 450 millilitres d'acide perchlorique normal ; on complète à un litre avec de l'eau.

Cette solution se conserve indéfiniment ; elle sert à préparer une solution de nitrate ferrique diluée, sensiblement $7,5 \cdot 10^{-3}$ M.

- Réactif coloré : 100 millilitres de solution de nitrate ferrique sensiblement $7,5 \cdot 10^{-3}$ M ; 40 millilitres de solution d'acide sulfosalicylique ; 6,85 millilitres de solution de soude normale. On complète à 250 millilitres avec la solution tampon monochloracétique N/10. Il faut attendre 5 heures avant d'utiliser le réactif.

- Solutions étalons de fluorure de sodium : A partir de fluorure de sodium R.P. "pour analyse", séché 2 heures à l'étuve à 120°C , nous avons préparé des solutions contenant des quantités bien connues de fluorure, quantités de l'ordre de 80 milligrammes par litre.

En utilisant un appareil Beckman, modèle DB, muni d'une cuve de 1 cm d'épaisseur, nous avons déterminé la courbe d'absorption du complexe ferrisulfosalicylique puis les courbes d'étalonnage de dosage du fluor.

La courbe d'absorption du complexe ferrisulfosalicylique a été déterminée au moyen de la solution suivante :

- 10 millilitres de réactif coloré ; 50 millilitres de solution tampon ; on complète à 100 millilitres avec de l'eau.

La figure 4 représente la densité optique de la solution du complexe dans l'intervalle de longueur d'onde qui correspond à la zone de son maximum d'absorption. Pour faire

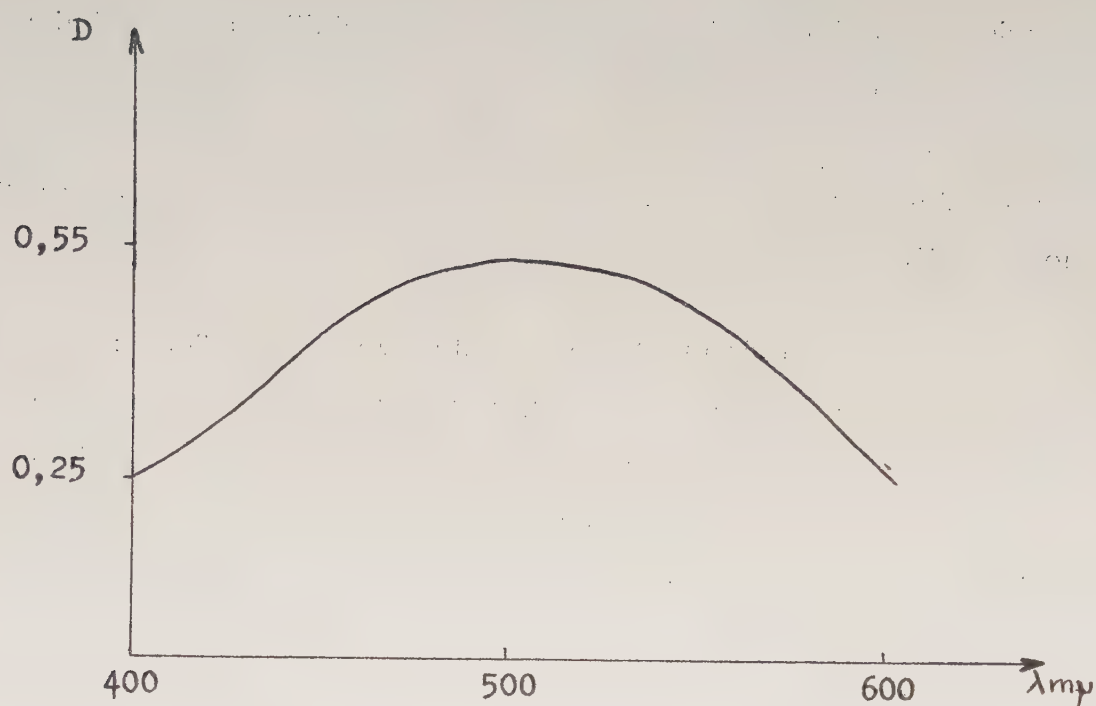


Figure 4 - Courbe d'absorption du complexe ferrisulfosalicylique

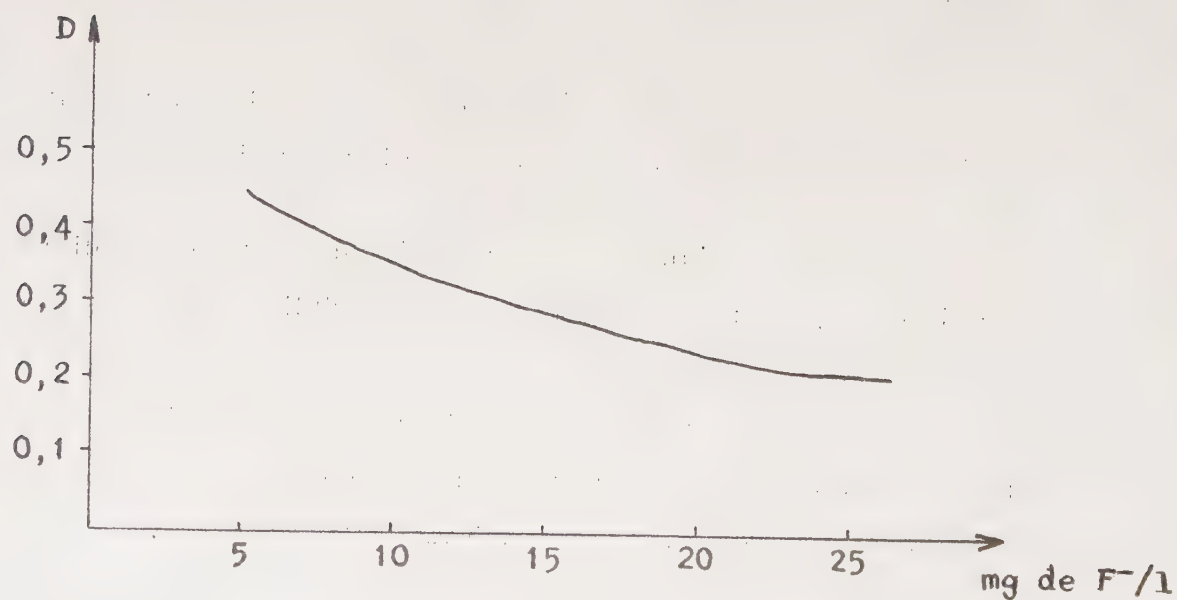


Figure 5 - Courbe d'étalonnage du complexe ferrisulfosalicylique à $t^{\circ} = 19^{\circ}50$

nos mesures, nous nous plaçons au maximum d'absorption du complexe soit à 500 millimicrons.

Nous avons tracé ensuite plusieurs courbes d'étalonnage à différentes températures (Figure 5). Les solutions utilisées sont préparées en versant 10 millilitres de réactif coloré et 50 millilitres de tampon monochloracétique dans une fiole jaugée de 100 millilitres ; nous ajoutons un certain volume connu de solution étalon de fluorure et nous complétons avec de l'eau distillée. Après avoir amené la solution à une température bien déterminée nous en mesurons la densité optique.

Les points permettant de tracer les courbes d'étalonnage sont proches les uns des autres puisque les prises d'essai de la solution de fluorure étalon varient de 2 à 3 millilitres d'une mesure à l'autre.

En conclusion, la méthode décrite ci-dessus nous a permis une analyse satisfaisante du fluorochlorure de sulfuryle et elle nous a donné des indications suffisantes pour apprécier la pureté du produit que nous avons préparé.

Nous avons aussi utilisé cette méthode de dosage des fluorures lorsque nous avons eu à analyser un mélange de fluorure et de chlorure d'ammonium. Dans ce cas, nous séparions toujours les chlorures sous forme de chlorure d'argent et le dosage des fluorures était effectué par colorimétrie après séparation au moyen de résine échangeuse d'anions.

CHAPITRE II

OBTENTION ET ANALYSE

DU FLUOROCHLORURE DE SULFURYLE

En 1936, BOOTH et HERREMAN (8) préparent pour la première fois le fluorochlorure de sulfuryle en effectuant la fluoruration du chlorure de sulfuryle par le trifluorure d'antimoine en présence de pentachlorure d'antimoine servant de catalyseur (méthode de SWARTS (89)). Le produit est purifié par distillation fractionnée dans un appareil très complexe, et, est identifié par mesure de sa densité sous forme gazeuse (son point d'ébullition étant $+ 7^{\circ}\text{C}$). Les auteurs déterminent sa courbe de tension de vapeur et son point de fusion (-124°C). L'analyse du produit est effectuée, après mise en solution, par dosage des ions sulfate, sous forme de sulfate de baryum, et des ions chlorure, sous forme de chlorure d'argent. Toutefois, ces auteurs n'effectuent aucune investigation sur les propriétés chimiques du fluorochlorure de sulfuryle.

Par la suite, le fluorochlorure de sulfuryle n'a fait l'objet d'aucune recherche particulière ; certains auteurs ont amélioré sa méthode de préparation (21 - 32) et il a été mis en évidence comme produit intermédiaire lors de la fluoruration du chlorure de sulfuryle au cours d'études générales des méthodes de fluoruration. Ainsi, M. WOYSKI (107) a étudié la fluoruration du chlorure de sulfuryle par les fluorures alcalins et alcalino-terreux ; il a constaté que si on effectue la fluoruration à pression ordinaire et à température modérée, le

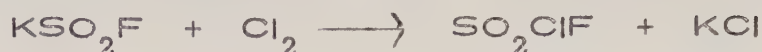
chlorure de sulfuryle conduit seulement au fluorochlorure de sulfuryle, ceci à la différence de la plupart des oxychlorures minéraux qui donnent directement, dans les mêmes conditions, des composés totalement fluorés.

Un brevet indique que la préparation industrielle du fluorochlorure de sulfuryle peut être effectuée par fluoruration du chlorure de sulfuryle par les fluorures de manganèse (MnIII), de cobalt (Co III) ou d'argent (Ag II), à 145°C - 170°C et sous la pression atmosphérique ; les fluorures consommés sont régénérés par du fluor élémentaire (62).

TULLOCK et COFFMANN (96) ont effectué la synthèse de divers fluorures, en milieu non aqueux, en prenant pour agent de fluoruration le fluorure de sodium. Ils constatent qu'en opérant dans l'acétonitrile, le chlorure de sulfuryle est transformé principalement en fluorochlorure de sulfuryle ; en opérant dans la diméthylformamide, ils obtiennent un mélange de fluorure de sulfuryle et de fluorochlorure de sulfuryle dans un rapport pondéral de un à deux. Par contre, en opérant dans le tétraméthylène-sulfone, ils préparent du fluorure de sulfuryle avec un rendement de 85 %. Les points d'ébullition des solvants précédents, lesquels possèdent une forte constante diélectrique, vont en augmentant de l'acétonitrile au tétraméthylène-sulfone, ce qui peut expliquer en partie la différence de rendement en fluorure de sulfuryle.

Par ailleurs, les fluosulfates alcalins, qui d'après SEEL et RIEHL (83) peuvent être considérés comme des

fluorures alcalins "activités", donnent lieu, avec le chlore ou avec le fluor, aux réactions suivantes :



à des températures plus élevées ou en autoclave la réaction devient :



Il s'ensuit donc qu'une fluoruration "ménagée" du chlorure de sulfuryle permet d'obtenir presque sélectivement le fluorochlorure de sulfuryle.

PRÉPARATION DU FLUOROCHLORURE DE SULFURYLE

Nous avons préparé le fluorochlorure de sulfuryle d'après le mode opératoire préconisé par M. WOYSKI (107) et qui consiste à faire réagir le chlorure de sulfuryle avec le fluorure d'ammonium :



Préalablement, le fluorure d'ammonium, finement broyé, est séché sous vide en présence d'acide sulfurique. Le chlorure de sulfuryle est distillé juste avant usage, il se présente alors sous forme d'un liquide incolore. Nous opérons avec un léger excès (20 %) de chlorure de sulfuryle par rapport au fluorure d'ammonium.

L'appareil utilisé est représenté sur la figure 6. Le chlorure de sulfuryle et le fluorure d'ammonium sont introduits simultanément dans le ballon B, chauffé au bain marie. Par agitation, le fluorure d'ammonium est maintenu en suspension dans le chlorure de sulfuryle. Nous avons opéré à des températures variant de 60°C à 75°C. L'expérience nous a montré que le meilleur rendement en fluorochlorure était obtenu à une température un peu inférieure au point d'ébullition du chlorure de sulfuryle ($E^{\circ} = 69^{\circ}\text{C}$).

A la sortie du réfrigérant ascendant, R, les produits de la réaction sont condensés dans des pièges P_1 (glace) ; P_2 (mélange glace-chlorure de sodium) et P_3 (mélange carboglace-acétone).

Le fluorochlorure de sulfuryle et le chlorure de sulfuryle entraîné par le courant gazeux sont retenus dans les pièges P_1 et P_2 . Le piège P_3 retient le gaz sulfureux et le chlore qui proviennent de la dissociation du chlorure de sulfuryle ainsi qu'un peu de fluorochlorure qui a traversé les pièges P_1 et P_2 .

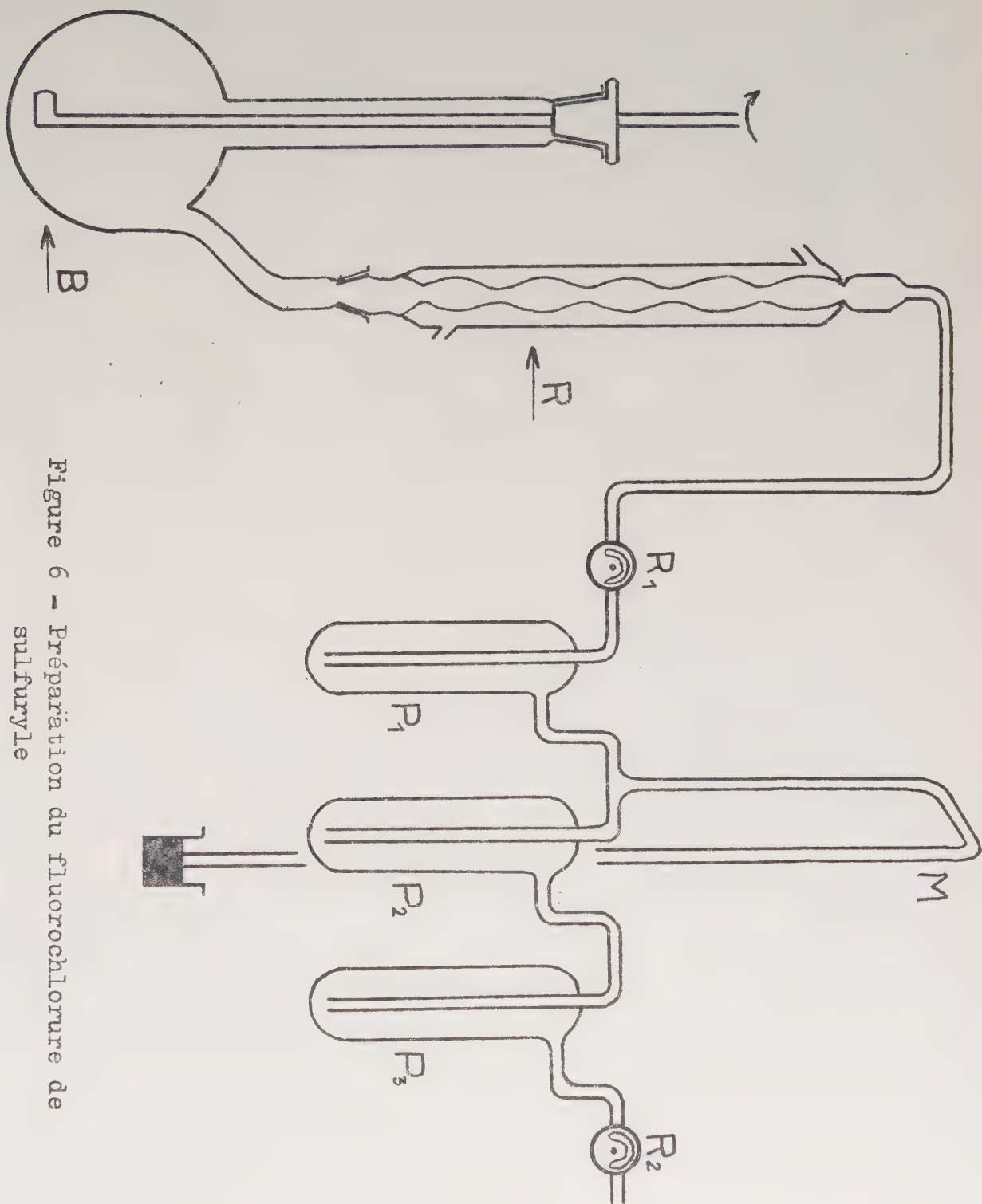


Figure 6 - Préparation du fluorochlorure de
sulfure

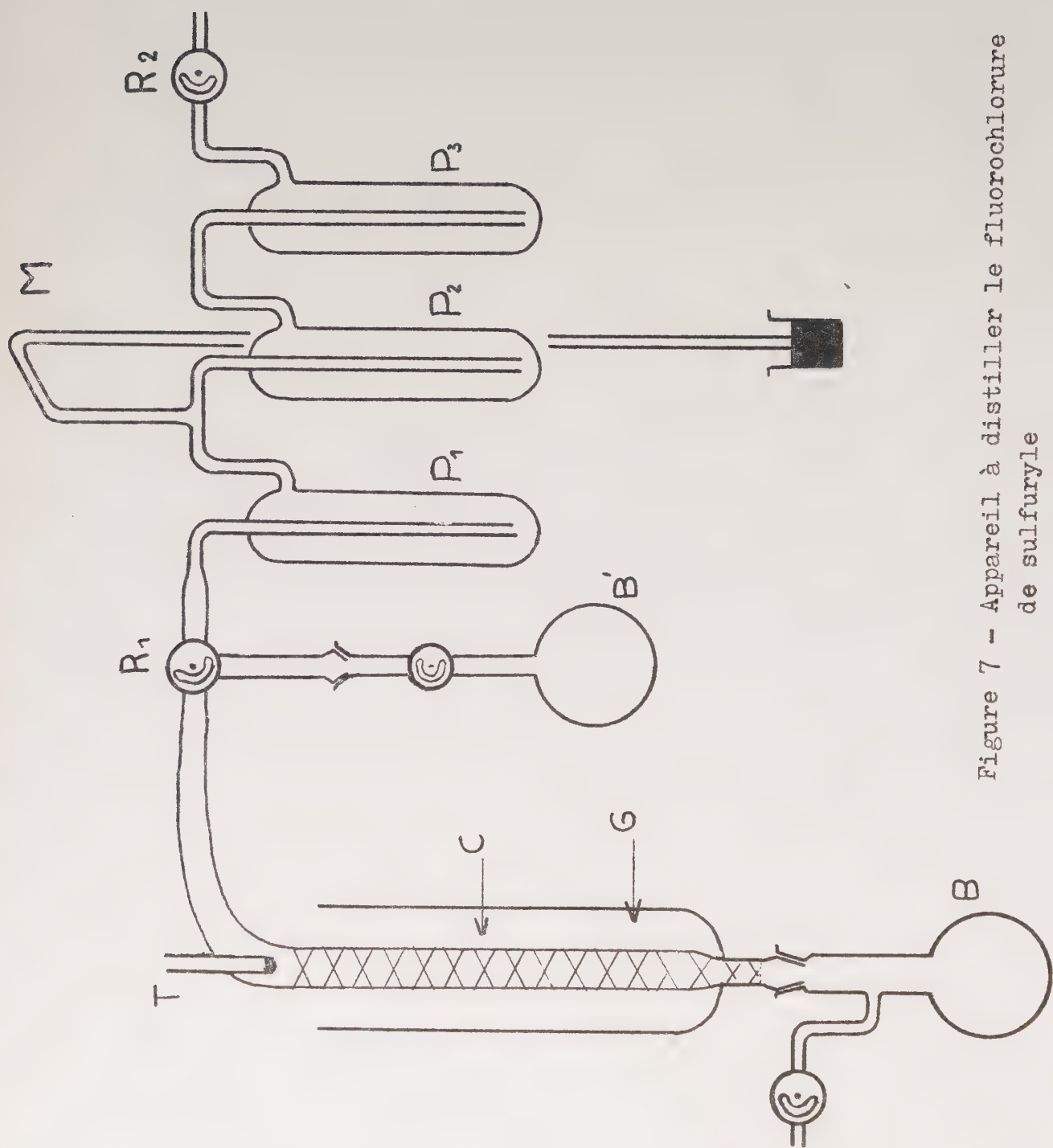


Figure 7 - Appareil à distiller le fluorochlorure de sulfure

En remplaçant avec précaution le mélange carboglace-acétone dans lequel se trouve le piège P_3 par un mélange glace-chlorure de sodium, on élimine la majeure partie du chlore et du gaz sulfureux qui y sont condensés. On recueille alors le contenu des pièges dans un ballon préalablement refroidi dans le mélange carboglace-acétone, ce ballon constituera le bouilleur B de l'appareil à distiller (figure 7). Le contenu de ce ballon est coloré en jaune très clair par du chlore.

Le contenu du ballon B est ensuite distillé dans l'appareil représenté par la figure 7. La colonne à distiller C est garnie d'anneaux de Raschig sur une hauteur de 50 centimètres, elle est entourée d'une enveloppe G garnie de glace pilée. Le robinet R_1 permet d'évacuer la fraction de tête dans le ballon B' refroidi par le mélange carboglace-acétone. Lorsque son contenu est devenu incolore, le ballon B est mis en communication avec les pièges P_1 , P_2 , P_3 qui sont placés dans de la glace. Le fluorochlorure de sulfuryle s'y condense sous forme d'un liquide incolore ; nous le conservons dans une bouteille métallique.

Dans ces conditions, le rendement de la réaction de fluoruration du chlorure de sulfuryle calculé d'après le fluorure d'ammonium consommé est d'environ 60 %.

Fonction de notre mode opératoire, environ 15 % du chlorure de sulfuryle mis en réaction se dissocie suivant :



environ 20 % du même chlorure de sulfuryle est entraîné à l'état de vapeur pendant l'opération, et une certaine quantité imprègne la masse solide restant dans le ballon après réaction.

Nous avons essayé d'utiliser d'autres fluorures alcalins comme agent de fluoruration du chlorure de sulfuryle. En opérant dans les mêmes conditions, le fluorure de sodium ne donne lieu à aucune fluoruration alors que le fluorure de potassium provoque une dissociation très importante du chlorure de sulfuryle.

HYDROLYSE ET ANALYSE DU FLUOROCHLORURE DE SULFURYLE.

De façon à pouvoir vérifier, par analyse, la pureté du produit que nous avons préparé, nous procédons préalablement à son hydrolyse. L'absorption du fluorochlorure de sulfuryle sous forme gazeuse a d'abord été effectuée par de l'eau. Nous mettons en évidence, dans la solution obtenue, la présence des anions sulfate, fluorure et chlorure. Nous pensons donc pouvoir écrire :



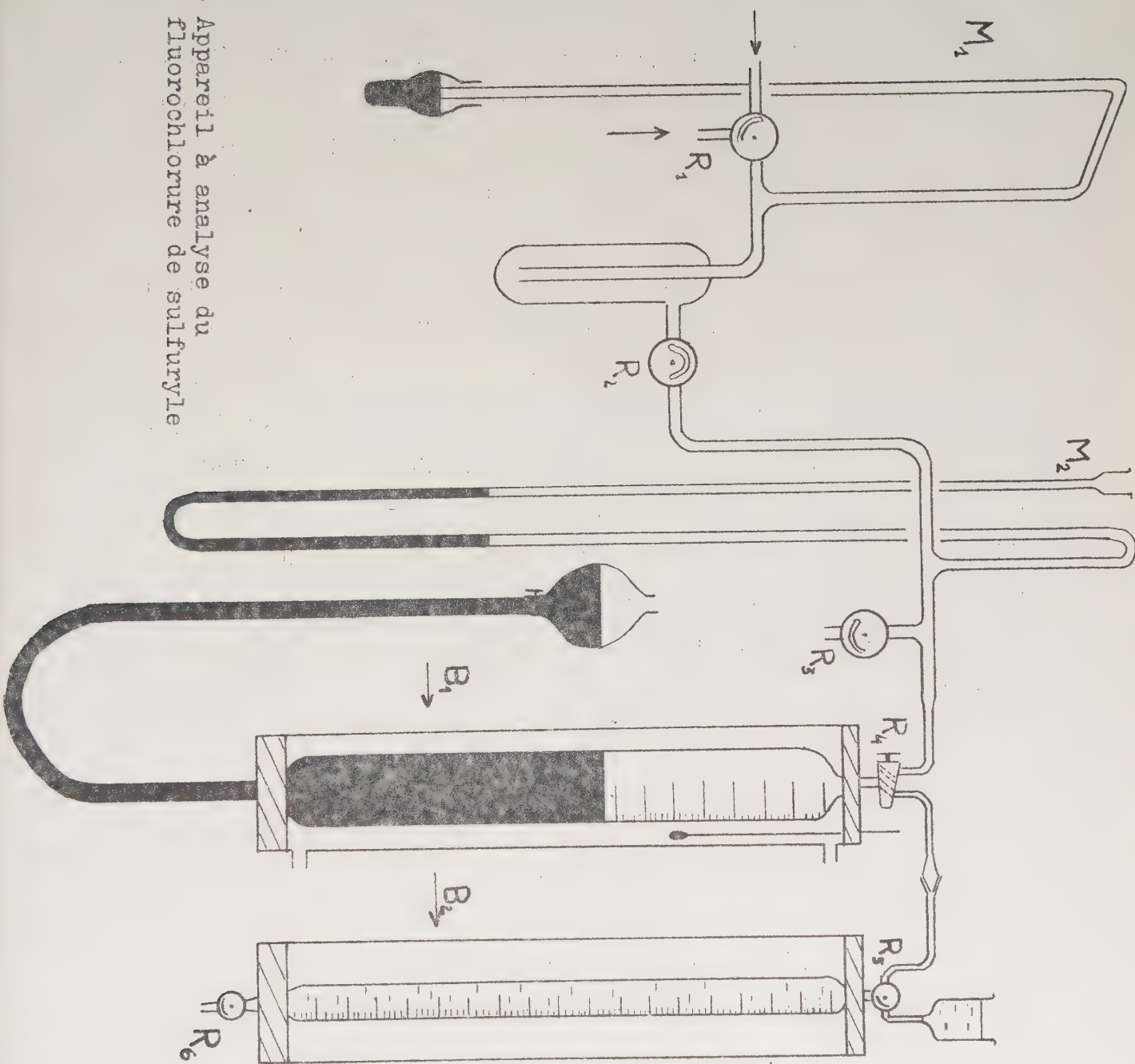
Nous effectuons cette hydrolyse dans un appareil représenté par la figure 8. Une certaine quantité de fluorochlorure de sulfuryle est condensée dans le piège P plongé dans le mélange carboglace-acétone. A la température de ce bain, le composé étudié a une tension de vapeur (mesurée à l'aide du manomètre M) très faible de l'ordre de 1 centimètre de mercure. La mesure de cette tension est déjà un moyen d'identification du produit (5). Une éprouvette graduée E_1 de 250 millilitres permet de prélever un volume connu de gaz sous la pression atmosphérique et à la température de la chemise d'eau G. L'hydrolyse s'effectue dans la burette à gaz B_2 dont la capacité est de 50 millilitres.

L'hydrolyse du fluorochlorure de sulfuryle est lente : pour hydrolyser 150 millilitres de gaz par 100 millilitres d'eau, il faut environ 20 minutes. Par contre, avec des solutions alcalines, l'hydrolyse est beaucoup plus rapide et avec une solution de soude de concentration égale ou supérieure à 0,5 N, la réaction est pratiquement immédiate.

ANALYSE DU FLUOROCHLORURE DE SULFURYLE

L'analyse du fluorochlorure de sulfuryle est faite, ainsi que nous l'avons exposé au chapitre premier, après hydrolyse d'un volume bien connu de gaz, d'environ 150 millilitres au moyen d'un excès mesuré de soude 0,5 N (environ 100 millilitres) ; la solution résultante est recueillie dans une fiole jaugée de 200 millilitres dont le volume est complété par l'eau de rinçage de la burette. Nous déterminons les quantités d'anions

Figure 8 - Appareil à analyse du fluorochlorure de sulfuryle



sulfate, fluorure et chlorure qui existent dans cette solution en opérant chaque fois sur 20 millilitres.

L'acidité totale de la solution est déterminée par dosage en retour de l'excès de soude, au moyen d'une solution N/20 d'acide chlorhydrique, en présence de phénolphtaléine.

Les ions chlorure sont dosés, par potentiométrie, au moyen d'une solution de nitrate d'argent M/10 ; nous utilisons un appareil Tacussel avec une électrode indicatrice d'argent et une électrode de référence au calomel.

Après séparation des ions chlorure et sulfate, (voir chapitre 1), la solution obtenue est neutralisée, en présence de phénolphtaléine, par une solution d'acide perchlorique ; elle est complétée à 125 millilitres. A 20 millilitres de cette solution, nous ajoutons 10 millilitres de réactif sulfosalicylique et 50 millilitres de mélange tampon monochloracétique puis nous complétons à 100 millilitres. Nous procédons alors au dosage colorimétrique des ions fluorure dans la solution portée à une température connue, la courbe d'étalonnage, effectuée à cette même température, servant de référence.

RESULTATS

Dans ces conditions, lors de l'analyse du fluorochlorure de sulfuryle, les résultats sont reproductibles. Nous donnons pour exemple les valeurs obtenues au cours de l'analyse de deux échantillons de fluorochlorure de sulfuryle.

Volume de gaz (ramené aux conditions normales de température et de pression).

1er Essai : 132 ml

2ème Essai : 129 ml

Le tableau I donne les valeurs des quantités d'ions, exprimées en millimoles, obtenues par dosage après hydrolyse par une solution de soude 0,5 N exactement titrée.

TABLEAU I

	1er Essai		2ème Essai	
	trouvé	calculé	trouvé	Calculé
Acidité totale en millimoles.	23,98	23,68	23,4	23,04
Ions chlorures en millimoles	6,00	5,92	5,86	5,76
Ions fluorure en millimoles	5,98	5,92	5,82	5,76

Les chiffres du tableau I montrent que le dosage est effectué avec une précision de l'ordre de 2 % ; ceci provient en grande partie de l'erreur faite sur la détermination du volume du fluorochlorure de sulfuryle qui est mis en expérience.

Par contre, si au lieu de prendre pour référence le volume de gaz mesuré, nous prenons pour repère l'acidité totale de la solution, nous obtenons les valeurs contenues dans le tableau II.

TABEAU II

	1er Essai		2ème Essai	
	trouvé	calculé	trouvé	calculé
Ions chlorure en millimoles	6	5,99	5,86	5,85
Ions fluorure en millimoles	5,98	5,99	5,82	5,85

D'après ces chiffres, les quantités d'ions chlorure et d'ions fluorure sont alors connues avec une erreur inférieure à 1 %. Et par suite, la valeur numérique du rapport chlore sur fluor nous permet de dire que nous avons obtenu du fluorochlorure de sulfuryle de pureté élevée.

IDENTIFICATION DU FLUOROCHLORURE DE SULFURYLE

L'analyse du fluorochlorure de sulfuryle par la méthode exposée ci-dessus est longue, il fallait donc mettre au point une autre technique qui nous permette de contrôler les résultats obtenus par dosage après hydrolyse. Nous avons utilisé la spectrophotométrie infra-rouge pour identifier rapidement les produits obtenus par fluoruration du chlorure de sulfuryle.

R.J. GILLESPIE et E.A. ROBINSON (29) ont fait une étude générale des spectres de vibration des halogénures de sulfuryle et de thionyle. Bien que la plupart des spectres des halogénures de sulfuryle aient été connus (7 - 14 - 44 - 60 - 100), ils ont effectué de nouvelles mesures pour préciser certaines valeurs. Leurs investigations ont porté sur le chlorure, le fluorure et le fluorobromure de sulfuryle. Plus tard, les mêmes auteurs déterminèrent le spectre Raman du fluorochlorure de sulfuryle (30), son spectre infra-rouge n'étant pas connu.

Nous avons déterminé le spectre infra-rouge du fluorochlorure de sulfuryle, en phase gazeuse, entre 3000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . Nous avons utilisé un spectrographe Perkin-Elmer modèle 337, muni d'une cellule à gaz de 10 centimètres de longueur avec des fenêtres de bromure de potassium. Nous avons dû opérer sous une pression de 10 millimètres de mercure pour obtenir nettement les maxima d'absorption.

Les données de la littérature précédemment citées nous ont permis d'établir une correspondance entre certains maxima d'absorption du spectre infra-rouge et les vibrations fondamentales du fluorochlorure de sulfuryle.

Les valeurs de 5 des 9 fréquences de vibrations fondamentales du fluorochlorure de sulfuryle sont comparées aux valeurs déterminées par spectrographie Raman (30). Nous réperons les valeurs des maxima d'absorption du fluorochlorure de sulfuryle en nous servant des spectres de référence du polyéthylène et du gaz carbonique déterminés avec le même appareil.

Sur ce spectre que nous avons obtenu (figure 9), nous pouvons d'après les maxima d'absorption, localiser :

- la vibration de valence antisymétrique du groupe SO_2 : 1455 cm^{-1}
(Raman 1455 cm^{-1})
- la vibration de valence symétrique du groupe SO_2 : 1225 cm^{-1}
(Raman 1224 cm^{-1})
- la vibration de valence de la liaison S-F : 821 cm^{-1}
(Raman 823 cm^{-1})
- la vibration de déformation du groupe SO_2 : 629 cm^{-1}
(Raman 627 cm^{-1})
- la vibration d'oscillation du groupe SO_2 : 502 cm^{-1}
(Raman 505 cm^{-1})

Sur le spectre obtenu, nous n'observons pas d'absorption due au chlorure et au fluorure de sulfuryle ou encore à

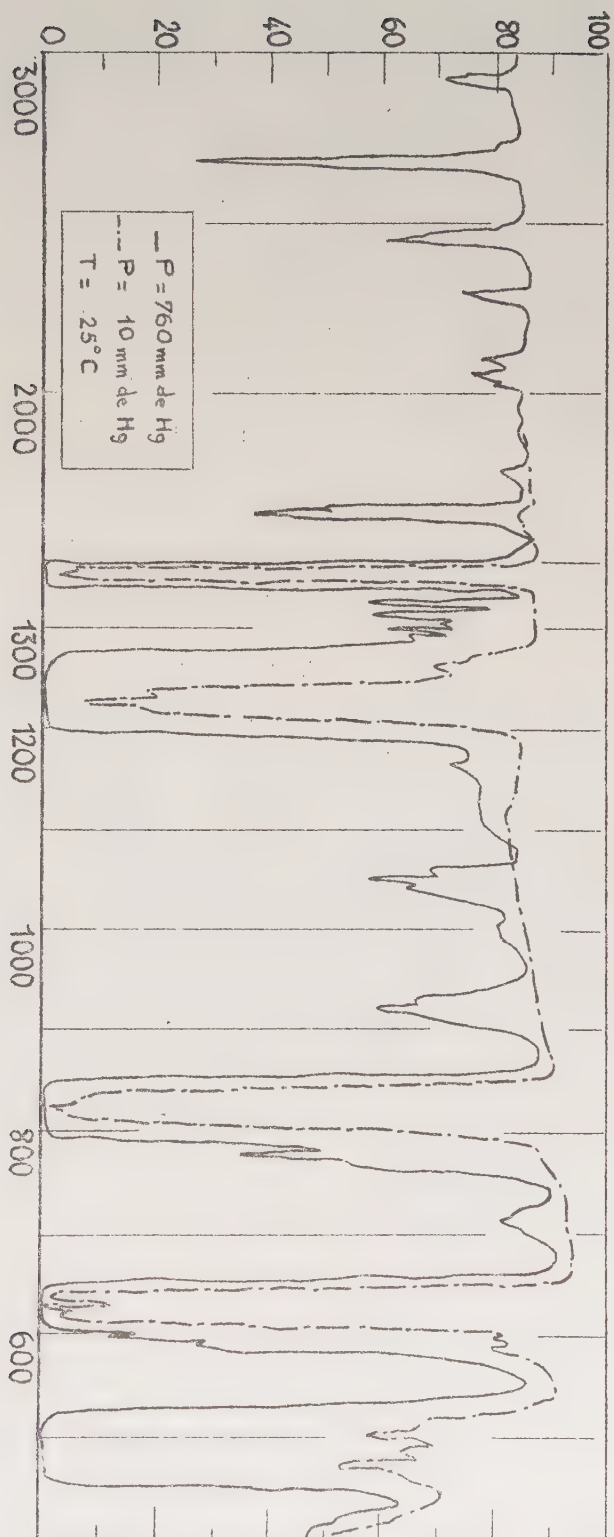


Figure 9 - Spectre infra-rouge de SO_2FCl

l'anhydride sulfureux (85), ces composés pouvant se trouver à l'état d'impuretés dans le fluorochlorure de sulfuryle. Ce dernier paraît donc plus stable que le chlorure de sulfuryle, lequel, à la suite de sa dissociation, contient du gaz sulfureux et du chlore qui lui donne une coloration jaune.

La spectrophotométrie infra-rouge permet donc d'identifier rapidement le fluorochlorure de sulfuryle et de contrôler sa pureté.

En conclusion, nous obtenons facilement le fluorochlorure de sulfuryle par réaction entre le chlorure de sulfuryle et le fluorure d'ammonium ; la préparation est effectuée dans un appareil en pyrex qui est peu attaqué par les réactifs. D'une part l'analyse chimique du produit et d'autre part son identification par spectrophotométrie infra-rouge (15) permettent de penser que nous obtenons un corps pur. Il nous a paru intéressant d'étudier ce composé peu connu et en particulier d'étudier sa réaction avec l'ammoniac en vue d'obtenir la sulfamide.

CHAPITRE III

ETUDE DE LA REACTION
ENTRE LE FLUOROCHLORURE DE SULFURYLE
ET L'AMMONIAC

-:-:-:-

L'action directe du gaz ammoniac sur le fluorochlorure de sulfuryle liquide étant assez brutale, nous l'avons modérée en diluant les réactifs soit dans des solvants soit dans des gaz appropriés, par exemple dans l'azote. Le fluorochlorure de sulfuryle étant un composé hydrolysable, l'étude de sa réaction avec l'ammoniac a été faite en milieu non aqueux et, dans la mesure du possible, en absence totale d'humidité.

Nous avons étudié la réaction du fluorochlorure de sulfuryle avec l'ammoniac dans les solvants suivants : diméthylformamide, acétonitrile, tétrachlorure de carbone, chlorobenzène, dioxanne, éther sulfurique et heptane, en opérant à 20, 0, -15, et -78°C.

Les réactions sont effectuées (figure 10) dans un petit réacteur R d'environ 80 millilitres, muni d'un agitateur et placé dans un vase Dewar D contenant un bain thermostatique. Grâce aux barboteurs E_1 et E_2 on suit le débit et l'absorption du gaz réactionnel. La forme du réacteur R permet d'en extraire assez facilement les produits formés, généralement hygroscopiques et collant aux parois.

Nous faisons généralement arriver le gaz ammoniac (préalablement séché sur des pastilles de soude) dans une solution

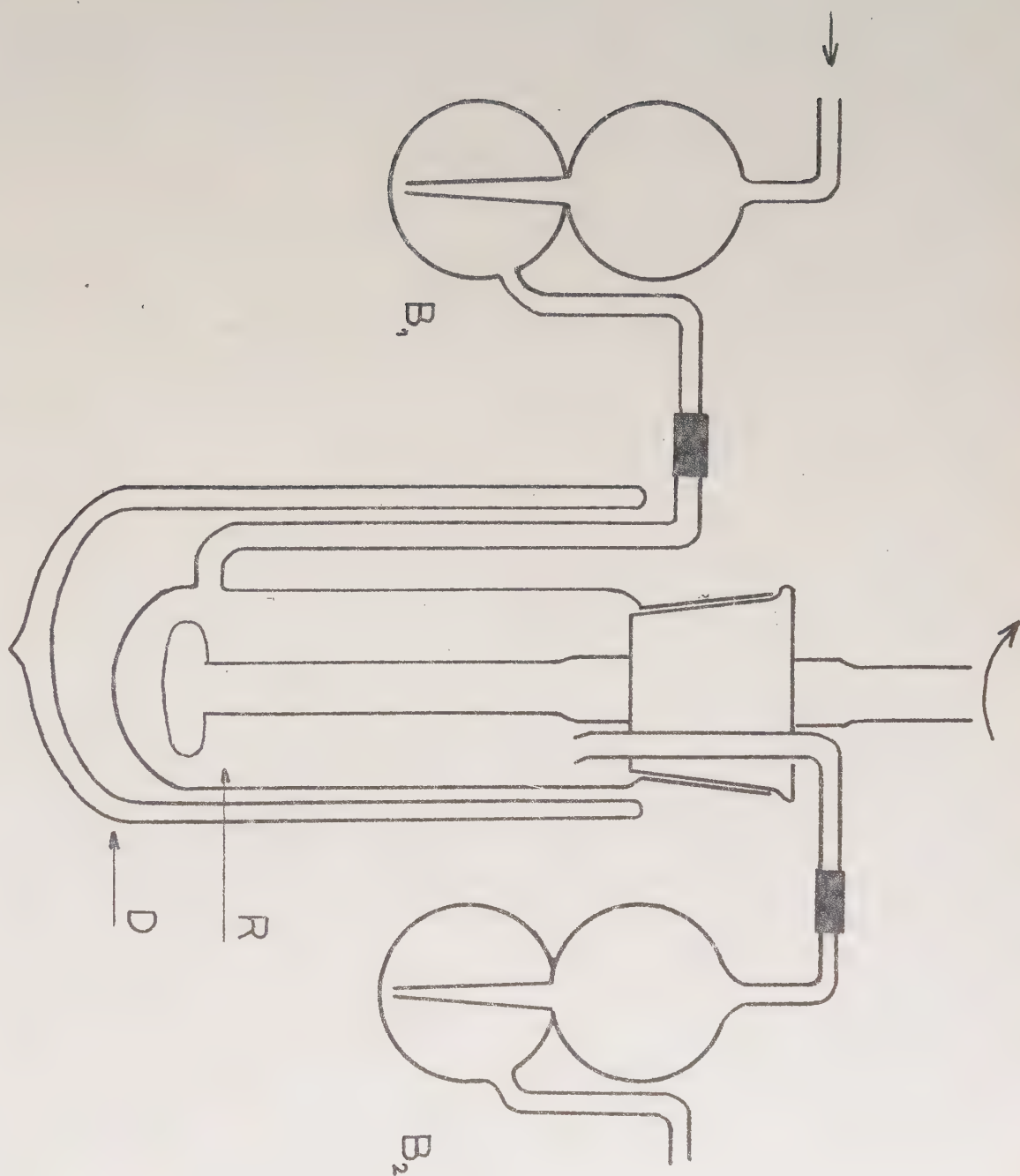


Figure 10 - Réaction entre SO_2Cl_2 et NH_3

de fluorochlorure de sulfuryle placée dans le réacteur R ; à - 78°C, le gaz ammoniac doit être entraîné par un courant d'azote. Cependant, pour les expériences effectuées à 20°C, c'est le fluorochlorure de sulfuryle qui est envoyé dans une solution saturée d'ammoniac.

Dans tous les cas, la réaction fournit une masse blanche plus ou moins hygroscopique qu'on lave à l'éther puis qu'on sèche sous vide en présence d'anhydride phosphorique. Elle se dissout dans l'eau, facilement, avec absorption de chaleur ; la solution obtenue est sensiblement neutre. L'analyse des produits obtenus n'a pu être faite que par chromatographie sur papier car ils sont constitués par un mélange de chlorure d'ammonium, de fluorure d'ammonium et d'un nombre important de corps contenant du soufre.

1. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER

L'analyse par chromatographie sur papier est faite après mise en solution des précipités obtenus au cours des réactions précédentes. En opérant avec des solutions à la concentration de 1 %, nous obtenons des chromatogrammes analogues à celui de la figure 11. A cause du nombre important de produits

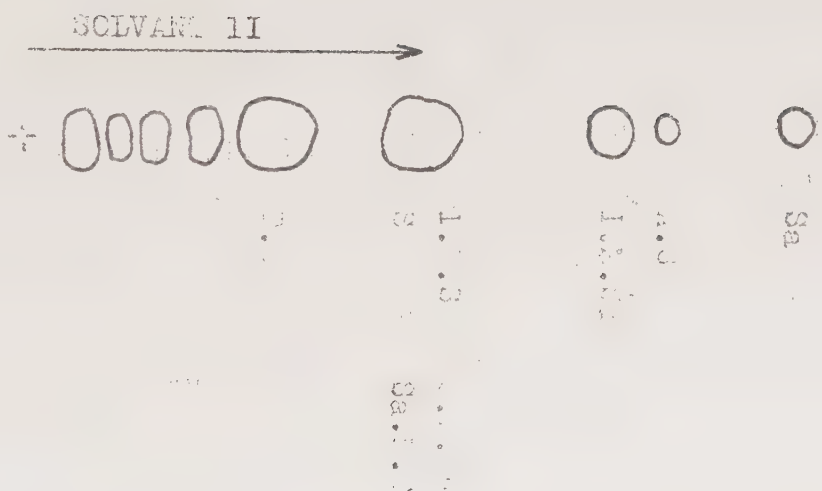
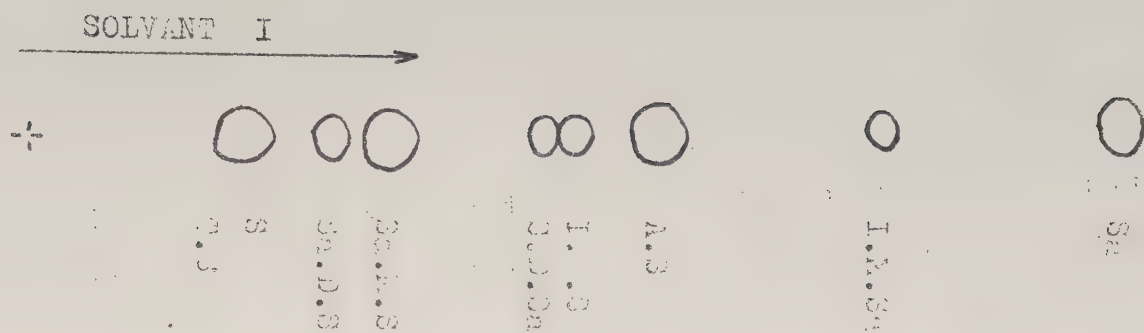


Figure 11 - Chromatogrammes des produits de la réaction de l'acide, 30°C

formés et de l'accumulation des taches dans certaines parties du chromatogramme, nous avons dû utiliser des corps témoins. Ces composés témoins ont été préparés ainsi :

a) Imidodisulfamide $\text{NH}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$

Ce composé a été préparé, d'après KIRSANOV (50-51), par hydrolyse ménagée de la sulfamide par une solution de soude 0,5 N :



Pour éviter l'hydrolyse de l'imidodisulfamide (36) nous transformons son sel de sodium ainsi obtenu en sel d'argent insoluble. En traitant ce sel d'argent, en suspension dans l'alcool absolu, par de l'hydrogène sulfuré (9), nous obtenons, après séparation du sulfure d'argent, de l'imidodisulfamide chromatographiquement pur.

Le mode expérimental est le suivant :

100 millilitres de solution de soude 0,5 N sont portés à l'ébullition. On ajoute rapidement à cette solution 10 grammes de sulfamide et l'ébullition est maintenue pendant 10 minutes. On refroidit la solution à la température ambiante et on ajoute 8,5 grammes de nitrate d'argent dissous dans 20 millilitres d'eau. On laisse reposer une heure à l'obscurité. Le sel d'argent de l'imidodisulfamide est séparé par filtration et lavé à l'éther. Le précipité

est alors mis en suspension dans de l'alcool absolu, suspension dans laquelle on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. On sépare le précipité de sulfure d'argent. Après évaporation partielle de la solution alcoolique, puis addition de benzène, on recueille 4,5 grammes d'imidodisulfamide dont le point de fusion est $F = 153^{\circ}\text{C}$.

b) Sel d'ammonium de la trisulfimide $(\text{SO}_2 = \text{NNH}_4)_3$

D'après HEINZE et MEUWSEN (41), entre 180°C et 200°C , la sulfamide se transforme en trisulfimide :

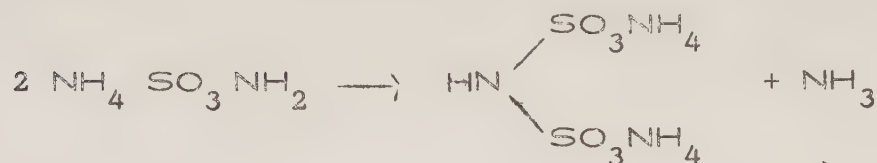


Pour effectuer cette transformation, il suffit de chauffer de la sulfamide à l'air, lentement jusqu'à 180°C et de maintenir cette température pendant quatre heures.

Comme nous le montrerons à la fin de ce travail (au cours de l'étude sur la décomposition de la sulfamide), il se forme essentiellement dans ces conditions de la trisulfimide ; elle est accompagnée toutefois de nombreux produits secondaires difficiles à éliminer. Néanmoins, cette méthode est la seule qui permette d'obtenir ce corps.

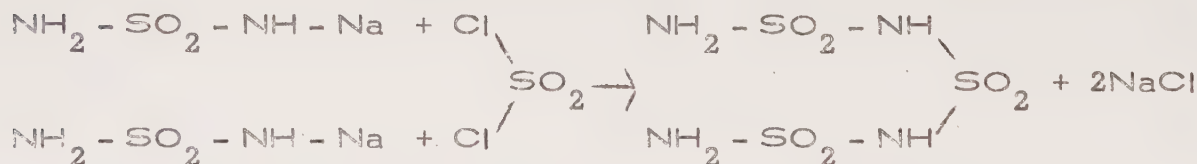
c) Imidodisulfonate $\text{NH}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$

Ce composé est obtenu par simple décomposition thermique du sulfamate d'ammonium à la température de 160°C (19) :



d) Sulfuryldisulfamide $\text{SO}_2(\text{NH} \text{SO}_2 \text{NH}_2)_2$

MEUWSEN et PAPENFUSS (65) ont préparé récemment ce composé en faisant réagir à -20°C le chlorure de sulfuryle sur le sel de sodium de la sulfamide en suspension dans l'acétonitrile :



On opère ainsi :

le sel de sodium de la sulfamide est obtenu en ajoutant à 14,5 grammes de sulfamide dissous dans 400 millilitres d'alcool absolu, de l'alcoolate de sodium (alcoolate préparé en dissolvant 3,5 grammes de sodium dans 325 millilitres d'alcool absolu). Le précipité obtenu est lavé à l'éther et séché à l'étuve à 110°C . On obtient ainsi, avec un rendement de 94 %, 16,6 grammes du sel de sodium.

On met en suspension 12 grammes de ce sel de sodium dans 150 millilitres d'acétonitrile fraîchement distillé en présence de P_2O_5 . A ce mélange refroidi (dans un bain glace + sel) on ajoute lentement 6,75 grammes de chlorure de sulfuryle dilués dans 100 millilitres d'acétonitrile. Ce mélange est ensuite agité à $-20^{\circ}C$ pendant douze heures. Par filtration on élimine le chlorure de sodium, puis, on évapore, sous vide l'acétonitrile. Il reste alors un précipité hygroscopique dont l'analyse chromatographique montre que, d'une part, à côté de la sulfuryldisulfamide, il s'est formé des produits secondaires contenant du soufre, et que, d'autre part, il reste de la sulfamide. La réaction de formation de la sulfuryldisulfamide est donc lente et incomplète.

Nous avons constaté que l'imidodisulfonate et la sulfuryldisulfamide, préparés comme il vient d'être dit, donnent par chromatographie des taches très voisines ; cependant ces deux mêmes produits, formés simultanément lors de l'action du fluorochlorure de sulfuryle sur l'ammoniac, donnent deux taches bien séparées.

Nous avons aussi utilisé, comme corps témoins, des échantillons commerciaux de sulfate d'ammonium et d'acide amidosulfonique ($NH_2 - SO_3H$) appelé aussi acide sulfamique.

Nous n'avons pas pu synthétiser l'acide sulfamide-monosulfonique : $H - SO_3 - NH - SO_2 - NH_2$ ni l'acide sulfamide-disulfonique : $H - SO_3 - NH - SO_2 - NH - SO_3H$. En effet, ces deux corps ont été isolés pour la première fois par LEHMANN et KEMPE, en 1960, par réaction entre le chlorure de

pyrosulfuryle ($\text{Cl}_2\text{S}_2\text{O}_5$) et l'ammoniac (57). Leur obtention et leur isolement sont très délicats puisque, d'après les auteurs, 50 grammes de chlorure de pyrosulfuryle permettent d'obtenir, à l'état impur, seulement 300 milligrammes d'un de leurs sels d'ammonium. Quoiqu'il en soit, nous identifions sans ambiguïté sur les chromatogrammes les taches correspondant à ces produits. En effet, d'une part les valeurs de R_f et de P_k qui leur correspondent, concordent assez bien avec les données de la littérature (57) et, d'autre part, la position de ces taches sur les chromatogrammes, entre la sulfuryldisulfamide et la trisulfimide (lorsque nous utilisons le solvant 1 à base de dioxanne), ne laisse aucun doute quant à leur identité. Comme il a été dit au premier chapitre, le P_k des différentes taches était déterminé avec, comme corps de référence, de la sulfamide préparée à partir de fluorure de sulfuryle.

Nous avons groupé, sur le tableau III, les résultats des analyses chromatographiques effectuées sur les précipités obtenus au cours des réactions entre le fluorochlorure de sulfuryle et l'ammoniac, dans différents solvants et à différentes températures.

La détermination de la position des taches et l'estimation visuelle de leur intensité, sur les chromatogrammes, nous permettent de conclure à la formation de certains produits et

TABLEAU III

Réaction $\text{SO}_2\text{ClF-NH}_2$		Sa	I.M.Sa	A.S	I.M.S.	S.D.Sa	Sa.M.SSa	D.S	T.S	S
Dans 1'heptane à 0°C		+	+	+	+	+	+	+	+	
Dans 1'heptane à - 15°C		+	+	+	+	+	+	+	+	
Dans 1'heptane à - 78°C		+	+							
Dans 1'éther éthylique à - 15°C		+	+	+	+	+	+	+	+	
Dans 1e tétrachlorure à 0°C		+	+	+	+	+	+	+	+	+
Dans 1e chlorobenzène à 20°C		+	+	+	+	+	+	+	+	+
Dans 1e dioxanne à 20°C		+		+	+		+	+	+	
Dans 1'acétonitrile à 0°C		+	+	+	+	+	+	+	+	
Dans 1a diméthylformamide à 0°C		+			+		+		+	+
Dans 1a diméthylformamide à - 78°C		+			+		+		+	+

Sa : Sulfamide
 I.M.S : Imidodisulfonate
 Sa.D.S : Sulfamide disulfonate
 I.M.Sa : Imidodisulfamide
 S.D.Sa : Sulfuryl-disulfamide
 Sa.M.SSa : Sulfamide monosulfonate
 A.S : amidosulfonate
 T.S : Trisulfimide
 S : Sulfate

d'évaluer leur abondance relative.

L'emploi du solvant 1 à base de dioxanne nous permet de constater que :

1°/ de façon générale la nature du solvant servant de milieu réactionnel n'influe pas sur celle des produits formés au cours de la réaction entre le fluorochlorure de sulfonyle et l'ammoniac.

Toutefois, nous obtenons des produits en proportion et en nombre différents en opérant dans la diméthylformamide, seul solvant utilisé dans lequel la sulfamide soit soluble. Dans le précipité formé alors, nous trouvons, quelle que soit la température, un nombre restreint de composés, la sulfamide monosulfonique semblant être le plus abondant. La présence de sulfate d'ammonium pourrait être due à des traces d'humidité.

Par évaporation de la diméthylformamide, après réaction, nous obtenons un résidu visqueux, sensiblement incolore, dont il n'est pas possible d'extraire par cristallisation la sulfamide pourtant mise en évidence par chromatographie. Nous sommes en droit de penser qu'il se forme peut être un composé d'addition entre la sulfamide et la diméthylformamide.

2°/ la température à laquelle s'effectue la réaction est le facteur essentiel qui commande le processus réactionnel.

A basse température, le rendement en sulfamide est élevé ; au contraire, si la réaction entre le fluorochlorure de sulfuryle et l'ammoniac est effectuée entre la température ambiante et -15°C , la sulfamide obtenue est accompagnée de nombreux composés contenant du soufre.

D'après l'intensité des taches sur les chromatogrammes, les produits formés en plus grandes quantités sont : l'imido-disulfonate, la sulfamide monosulfonate et la sulfamide disulfonate. L'imidodisulfamide, l'amidosulfonate et la sulfuryldisulfamide se trouvent, au contraire, toujours en quantités faibles.

Nous avons identifié, dans le produit de la réaction, les corps indiqués sur le tableau III. Cependant, il apparaît au bas des chromatogrammes, des trainées faisant suite à la tache donnée par la trisulfimide, trainées dans lesquelles nous pouvons distinguer des taches qui correspondent à des composés condensés de formule $A(\text{NH} - \text{SO}_2)_n\text{B}$ avec n supérieur à 3, que nous n'avons pas pu identifier ; ils sont en quantité d'autant plus forte que la réaction a été faite à température plus élevée.

En effectuant le développement chromatographique au moyen du solvant 1, la trisulfimide et le sulfate d'ammonium donnent des taches confondues ; pour les différencier, il faut utiliser le solvant 2 à base d'alcools. Nous constatons alors que la

trisulfimide se forme en quantité assez importante lorsque les réactions sont effectuées entre la température ambiante et -15°C . De même l'utilisation du solvant 2 donne des chromatogrammes sur lesquels les taches, qui correspondent aux produits condensés, sont plus espacées que celles obtenues en utilisant le solvant 1 ; il apparaît ainsi quatre taches bien séparées et placées au-dessous de celle donnée par la trisulfimide ; ces taches étaient mal différenciées lors de l'emploi du solvant 1.

Toujours à propos de ces composés condensés, nous avons constaté ce qui suit : après hydrolyse en milieu acide ($\text{pH} = 1$), pendant une semaine, des différents précipités obtenus par réaction du fluorochlorure de sulfuryle sur l'ammoniac, nous détectons seulement, et en quantités sensiblement égales, la sulfamide, l'amidosulfonate et le sulfate d'ammonium. Cette hydrolyse a donc pour effet de faire disparaître les composés condensés initialement présents dans les précipités et d'augmenter, par suite, le rendement en sulfamide.

2 - ANALYSE QUANTITATIVE

L'étude par chromatographie sur papier nous a permis d'identifier la plupart des produits obtenus par réaction entre le fluorochlorure de sulfuryle et l'ammoniac, mais cette méthode nous donne peu de renseignements quantitatifs. Dans la plupart des cas, la sulfamide est engagée dans un mélange complexe dont l'analyse chimique est impossible. Aussi, nous nous sommes contentés de

manipulations puisque le but de ce travail était de mettre au point la préparation de la sulfamide.

Pour ceci, nous dissolvons sélectivement dans l'acétone au moyen d'un appareil de Soxhlet, la sulfamide contenue dans les précipités obtenus. La solution acétonique est ensuite placée dans un évaporateur rotatif sous vide E.R.A.L. et le poids de sulfamide ainsi isolée permet de calculer le rendement de la réaction effectuée. Ces déterminations confirment les indications données par l'étude chromatographique, étude qui montrait une augmentation de rendement en sulfamide lorsque la température, à laquelle la réaction était effectuée, diminuait.

Nous avons pu classer, à la suite de ces analyses, les produits de la réaction entre le fluorochlorure de sulfuryle et l'ammoniac en deux groupes, suivant que les précipités ont été obtenus en opérant à basse température (-78°C) ou à une température proche de l'ambiante (20°C à -15°C):

Le traitement par l'acétone du précipité obtenu en opérant à -78°C donne de la sulfamide bien cristallisée dont la masse correspond sensiblement à la moitié de la masse initiale du précipité. Ceci conduit à écrire la formation de la sulfamide :



car d'après cette équation, à partir d'une molécule de fluorochlorure de sulfuryle, il se forme 96 grammes de sulfamide et

90,5 grammes d'un mélange équimoléculaire de fluorure d'ammonium et de chlorure d'ammonium. De fait, l'analyse du précipité, restant dans la cartouche du Soxhlet après élimination de la sulfamide, montre qu'il est constitué par un mélange de chlorure et de fluorure d'ammonium à parts égales et que la quantité des ions ammonium est double de celle des ions chlorure ou fluorure. Pour ceci, sur ce précipité, nous effectuons le dosage des ions ammonium par la méthode au formaldéhyde (12), le dosage des ions chlorure par potentiométrie et le dosage des ions fluorure par colorimétrie, après séparation d'avec les chlorures par utilisation de résine échangeuse d'ions. La chromatographie sur papier montre l'existence, à côté de la sulfamide, d'imidodisulfamide ; nous pouvons, compte tenu de la précision des dosages précédents, évaluer à moins de 5 % la teneur du précipité en imidodisulfamide.

Contrairement à ce qui précède, au cours de l'extraction au Soxhlet des précipités obtenus à des températures supérieures à -15°C l'acétone se colore en jaune ; l'évaporation de la solution acétonique laisse comme résidu un goudron jaune, plus ou moins foncé, duquel il est impossible d'extraire, par la suite, de la sulfamide cristallisée.

De manière à éviter l'obtention de ces goudrons, nous avons étudié la réaction entre le fluorochlorure de sulfuryle et l'ammoniac, à 0°C , en opérant sur une plus grande quantité de réactifs et en modifiant légèrement le mode opératoire.

A une solution de fluorochlorure de sulfuryle dans l'éther de pétrole, nous ajoutons du carbonate de calcium qui fixe, sous forme de fluorure de calcium, les ions fluorure au fur et à mesure de leur formation. Après réaction, le produit obtenu est dissous dans l'eau. On sépare, par filtration, le carbonate et le fluorure de calcium, puis la solution aqueuse est évaporée sous vide. On obtient ainsi un précipité blanc, hygroscopique, qui, après séchage sous vide en présence d'acide sulfurique, est traité par de l'acétone, dans un appareil de Soxhlet. L'évaporation de la solution acétonique donne alors une petite quantité de sulfamide bien cristallisée.

Le résidu solide, insoluble dans l'acétone, est dissous dans de l'eau et hydrolysé par addition d'acide chlorhydrique concentré. Après 12 heures, cette solution est amenée à sec. Par extraction à l'acétone du solide ainsi obtenu, on récupère une nouvelle quantité de sulfamide impure qui est ajoutée à celle isolée précédemment ; en réunissant les précipités provenant de la solution acétonique on obtient de la sulfamide chromatographiquement pure par recristallisation dans l'alcool absolu à chaud.

Dans ces conditions en saturant d'ammoniac pendant 6 heures, à 0°C, 30 grammes de fluorochlorure de sulfuryle en présence de carbonate de calcium, 20 à 25 % de la quantité de fluorochlorure de sulfuryle mise en jeu sont transformés en sulfamide. Même en opérant ainsi, à 0°C, la quantité de sulfamide obtenue est peu importante, l'hydrolyse en milieu acide du précipité nous ayant cependant permis d'améliorer le rendement en sulfamide.

3-PREPARATION DE LA SULFAMIDE

L'étude précédente montre que le meilleur rendement en sulfamide est obtenu à basse température (-78°C). Nous avons donc préparé de la sulfamide par une nouvelle méthode en utilisant le mode opératoire ci-dessous.

A de l'ammoniac liquide, on ajoute, goutte à goutte, une solution refroidie de fluorochlorure de sulfuryle dans l'éther de pétrole, solution contenue dans une ampoule à brome placée dans une gaine contenant de la carboglace. La solution comprend entre 5 et 10 fois plus d'éther de pétrole que de fluorochlorure de sulfuryle.

Après réaction, on élimine par évaporation l'excès d'ammoniac et d'éther de pétrole ; il reste, au fond du ballon, un précipité blanc, visqueux, collant aux parois que nous dissolvons dans le moins d'eau possible ; nous ajoutons une certaine quantité de carbonate de calcium pour éliminer les ions fluorure de la solution. Après filtration, la solution aqueuse est traitée dans un évaporateur rotatif sous vide (E.R.A.L.). Nous obtenons ainsi un produit blanc bien cristallisé, non hygroscopique. La sulfamide est extraite de ce précipité par de l'alcool absolu à chaud. Par recristallisation dans l'acide acétique, nous obtenons de la sulfamide chromatographiquement pure ; son point

de fusion, déterminé au moyen d'un microscope à platine chauffante, est de 92°C.

Si par exemple 30 grammes de fluorochlorure de sulfuryle, dilués dans 200 millilitres d'éther de pétrole sont ajoutés, en 2 heures, à un excès d'ammoniac liquide, on obtient 21 grammes de sulfamide pure. Le rendement en sulfamide, calculé par rapport au fluorochlorure de sulfuryle consommé, est égal à 85 % ou même à 90 % du rendement théorique.

4.-PROCESSUS REACTIONNEL

R. APPEL et G. BERGER (2) ont mis en évidence, au cours de la réaction entre le chlorure de sulfuryle et l'ammoniac, comme produit intermédiaire, le chlorure de l'acide amidosulfonique (ClSO_2NH_2). La formation de ce composé serait due à une coupure ionique de la molécule de chlorure de sulfuryle :



suivie de la réaction de l'ion SO_2Cl^+ avec l'ammoniac :

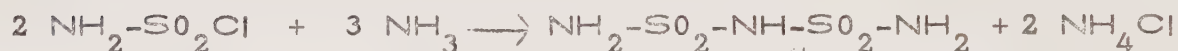


A fortiori nous pouvons admettre que le fluorochlorure de sulfuryle a tendance à se dissocier :



L'ion SO_2Cl^+ réagissant ensuite sur l'ammoniac, comme précédemment, pour donner le chlorure d'acide amidosulfonique. Ce composé, isolé par GRAF pour la première fois (33), peut donc être considéré comme le produit intermédiaire de la réaction entre le fluorochlorure de sulfuryle et l'ammoniac.

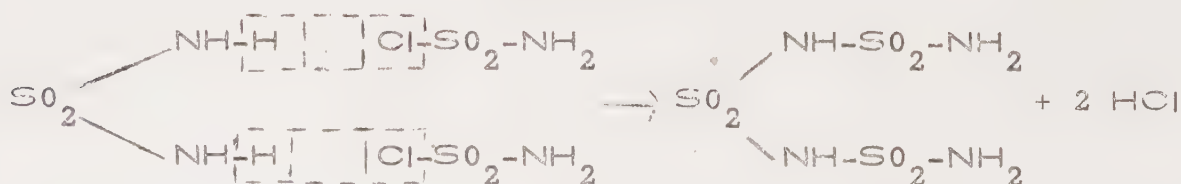
En effet, nous pouvons, à partir de ce composé, par réaction avec l'ammoniac, former les corps mis en évidence par chromatographie :



L'imidodisulfamide peut aussi être produite à partir de la sulfamide précédemment formée, réaction réalisée du reste expérimentalement par R. APPEL (2) :



La preuve étant ainsi faite de la réaction entre le chlorure d'amidosulfonique et la sulfamide nous pouvons écrire de la même manière la formation de la sulfuryl-disulfamide :



Nous pouvons admettre de même que le chlorure d'amidosulfonique réagit avec les groupements amides des composés précédemment formés, il apparaît ainsi des amides à longue chaîne, produits qu'on peut représenter par la formule générale $\text{NH}_2(\text{SO}_2\text{NH})_n\text{H}$.

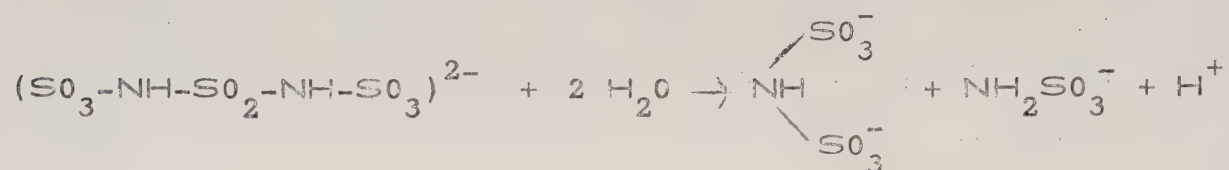
Rien ne s'oppose à ce que ces chaînes se coupent et se cyclisent ensuite pour donner des composés du type $(\text{NH}=\text{SO}_2)_n$. A $n = 3$ correspond la trisulfimide, à $n = 4$ la tétrasulfimide encore peu connue (65), l'existence de produits plus condensés étant seulement soupçonnée.

Puisque nous sommes en milieu ammoniacal, l'acide chlorhydrique formé au cours de ces réactions apparaît sous forme de chlorure d'ammonium, et les composés formés ayant des fonctions acides sont à l'état de sels d'ammonium.

La présence des composés ayant des radicaux sulfoniques peut être due à l'hydrolyse des amides linéaires précédemment mentionnées et de formule générale $\text{NH}_2(\text{SO}_2\text{NH})_n\text{H}$. C'est ainsi que LEHMANN et KEMPE (57) expliquent la formation des acides sulfamide mono et disulfonique au cours de la réaction entre le chlorure de pyrosulfuryle et l'ammoniac.

Par action respectivement de chlorure de sulfuryle, de chlorhydrine sulfurique et de chlorure de pyrosulfuryle sur le gaz ammoniac MENTE, en 1897, obtenait déjà l'imidodisulfonate (63). Actuellement nous pouvons expliquer la formation de l'imidosulfonate soit par l'hydrolyse des amides à chaîne longue, soit, plus

précisément, par l'hydrolyse de la sulfamide disulfonique (57) :



Le sulfamate et le sulfate d'ammonium sont, dans ces conditions, les derniers termes de l'hydrolyse des nombreux composés précédemment rencontrés.

Le taux des différents produits formés, au cours des diverses réactions entre le fluorochlorure de sulfuryle et l'ammoniac effectuées à différentes températures, vient renforcer l'existence du processus envisagé.

En effet, lorsque les expériences sont effectuées à des températures proches de l'ambiante, la réaction qui est assez brutale, a tendance, suivant le processus ci-dessus, à donner des composés assez condensés. Effectivement, la méthode chromatographique montre qu'à ces températures il se forme un grand nombre de composés, dont beaucoup migrent peu, sur les chromatogrammes, à cause de leur haut degré de condensation. De plus, nous avons identifié, dans ce cas, des composés possédant 1 ou 2 radicaux sulfoniques. Leur existence ne peut s'expliquer autrement que par la rupture, suivie de l'hydrolyse, des amides à longues chaînes $\text{NH}_2(\text{SO}_2\text{NH})_n\text{H}$.

Lorsqu'au contraire la réaction est ménagée, en l'effectuant à -78°C , nous n'obtenons pas de composés condensés et la sulfamide est formée en grande quantité.

Pour vérifier expérimentalement ce schéma, il faudrait parvenir à isoler les amides à longues chaînes lesquelles paraissent très instables.

CONCLUSIONS

Les différents modes opératoires utilisés au cours de la réaction entre le fluorochlorure de sulfuryle et l'ammoniac nous montrent que la réactivité de l'halogénure mixte est inférieure à celle du chlorure de sulfuryle.

La réaction entre le fluorochlorure de sulfuryle, dilué dans un solvant inerte, et le gaz ammoniac, à des températures voisines de 0°C , confirme, s'il en est besoin, l'existence des diamides condensées dérivés de l'acide sulfurique et de formule $\text{H}(\text{NHSO}_2)_n\text{NH}_2$. La présence de l'imidodisulfamide $\text{H}(\text{NHSO}_2)_2\text{NH}_2$ et de la sulfuryldisulfamide $\text{H}(\text{NHSO}_2)_3\text{NH}_2$ dans les produits de réaction nous incite à considérer le

chlorure de l'acide amidosulionique (ClSO_2NH_2) comme produit intermédiaire de la réaction entre le fluorochlorure de sulfuryle et l'ammoniac.

Cette étude nous a permis de mettre au point un nouveau mode d'obtention de la sulfamide par action du fluorochlorure de sulfuryle sur l'ammoniac. Le rendement de cette nouvelle méthode est très élevé et la sulfamide obtenue est seulement accompagnée d'imidodisulfamide en quantité très faible.

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA PREPARATION DE LA SULFAMIDE
A PARTIR DU FLUORURE DE SULFURYLE

-:-:-:-:-

L'étude de la réaction du fluorochlorure de sulfuryle sur l'ammoniac nous a montré que la sulfamide est obtenue avec un bon rendement seulement lors de l'emploi d'ammoniac liquide.

Le fluorure de sulfuryle permettant, grâce à sa grande stabilité, l'emploi de solution aqueuse d'ammoniac, la préparation de la sulfamide à partir de ces deux réactifs apparaît comme étant plus simple et plus économique que celle nécessitant l'emploi d'ammoniac liquide. Toutefois, faut-il savoir obtenir simplement le fluorure de sulfuryle.

Nous avons donc étudié d'une part la transformation du fluorochlorure de sulfuryle en fluorure de sulfuryle et d'autre part la préparation de la sulfamide à partir du fluorure de sulfuryle.

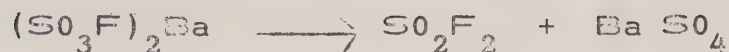
PREPARATION DU FLUORURE DE SULFURYLE

Le fluorure de sulfuryle a été préparé pour la première fois en 1901 par MOISSAN et LEBEAU (66) par réaction, en phase gazeuse, entre le fluor et l'anhydride sulfureux. Le fluor réagit aussi sur le sulfate, le sulfite ou le thiosulfate de sodium en donnant du fluorure de sulfuryle (73). De façon générale, le fluor élémentaire est très délicat à manipuler et ses réactions sont assez difficiles à contrôler ; en particulier, sa réaction avec l'anhydride sulfureux devient facilement explosive. Le sulfate,

Aussi le fluorure de sulfuryle est-il préparé surtout à partir d'acide fluorhydrique. K. WIECHERT (103) en faisant agir l'acide fluorhydrique anhydre sur le chlorure de sulfuryle, en phase liquide, obtient une transformation quantitative en fluorure de sulfuryle. Industriellement, cette réaction est effectuée en phase gazeuse à des températures variant, suivant les procédés, entre 200°C et 400°C, sous des pressions allant de 1 à 100 atmosphères ; le charbon activé est employé comme catalyseur (6-68-79).

Les fluosulfonates et l'acide fluosulfonique sont aussi utilisés pour obtenir le fluorure de sulfuryle. Par exemple, le chauffage à 800°C du fluosulfonate de baryum donne lieu à la

réaction suivante :



Les fluosulfonates alcalins très stables ne se décomposent pas dans ces conditions (92). De façon analogue, la décomposition thermique vers 250°C du fluorure de fluosulfonate ($\text{F-SO}_3\text{-F}$) donne quantitativement du fluorure de sulfuryle (20).

La fluoruration électrochimique de l'acide fluosulfonique en solution dans l'acide fluorhydrique liquide avec une anode de nickel (Procédé SIMON) permettrait d'après les auteurs (81) de concurrencer valablement un procédé faisant appel au fluor élémentaire.

Tous les procédés ci-dessus font appel à des composés assez agressifs qui nécessitent un appareillage bien spécial et demandent de grandes précautions opératoires. Par contre, les méthodes faisant appel aux fluorures métalliques sont d'un emploi beaucoup plus facile.

Au laboratoire le fluorure de sulfuryle peut être préparé facilement (21) par passage d'anhydride sulfureux dans un tube métallique rempli de difluorure d'argent (AgF_2) :



La réaction est très exothermique et le difluorure d'argent (AgF_2)

est préparé en faisant passer à 180°C du fluor sur le fluorure d'argent (AgF).

Nous avons exposé au chapitre II les différentes méthodes de fluoruration du chlorure de sulfuryle qui, à pression ordinaire et à température modérée, permettent de préparer le fluorochlorure de sulfuryle. En changeant les conditions opératoires la fluoruration du chlorure de sulfuryle peut être complète et donner le fluorure de sulfuryle composé entièrement fluoré ; l'étude de M. WOYSKI, précédemment cité, indique que cette fluoruration a lieu à 400°C . Une étude récente des réactions d'échange d'halogénures dans des fluorures fondus (88) montre que le chlorure de sulfuryle est transformé en fluorure de sulfuryle à 300°C , par action du fluorure de calcium en suspension dans un mélange de chlorure de potassium et de chlorure de zinc ; le rendement est de 70 %.

Pour notre part, nous avons essayé de transformer le fluorochlorure de sulfuryle en fluorure de sulfuryle par réaction avec le fluorure de potassium.

Le manque de données thermodynamiques concernant le fluorochlorure de sulfuryle nous empêche de prévoir ses possibilités de réaction avec le fluorure de potassium. Néanmoins nous pouvons faire les considérations suivantes :

L'étude de la réaction entre le fluorochlorure de sulfuryle et l'ammoniac montre que le fluorochlorure de sulfuryle est moins réactif donc probablement plus stable que le chlorure de sulfuryle. Comme de plus, le chlorure de sulfuryle est entièrement dissocié à 440°C (43) alors que le fluorure de sulfuryle ne se

dissocie qu'au-dessus de 600°C (94) nous pouvons penser que la décomposition thermique du fluorochlorure de sulfuryle pourrait se faire en donnant du fluorure de sulfuryle. De fait M. WOYSKI(107) indique que cette réaction est possible au dessus de 400°C et que le nickel ou le fluorure de potassium peuvent la catalyser. Cependant, SEEL et RIEHL (83) supposent que cette décomposition thermique doit avoir lieu au-dessous de 400°C.

D'après ces considérations, il semble que la fluoruration du fluorochlorure de sulfuryle par le fluorure de potassium puisse se faire à une température inférieure à celle où s'effectue la fluoruration du chlorure de sulfuryle en fluorure de sulfuryle.

ETUDE DE LA REACTION ENTRE LE FLUOROCHLORURE DE SULFURYLE ET LE FLUORURE DE POTASSIUM

Nous avons étudié entre 200°C et 450°C la réaction :



La purification du produit obtenu est basée sur le fait que le fluorure de sulfuryle résiste à l'hydrolyse par des lessives alcalines, même concentrées (94), alors que le chlore, l'anhydride sulfureux et le fluorochlorure de sulfuryle (produits principaux

pouvant accompagner le fluorure de sulfuryle au cours de cette réaction) sont hydrolysés totalement par ces lessives.

La réaction est effectuée dans les conditions suivantes :

Le fluorure de potassium est séché à l'étuve à 180°C pendant deux heures, avant usage. Le fluorochlorure de sulfuryle est stocké en bouteille métallique. L'appareillage utilisé est représenté sur la figure 12. Le tube où s'effectue la réaction de fluoruration est en pyrex ; il est placé dans un four à résistance F et contient du fluorure de potassium sur une longueur de 40 centimètres. La température du four est donnée par un thermocouple B.T.E.-C.T.E. ; de façon à avoir une température stable au cours de chaque expérience, le four est préalablement chauffé pendant 24 heures. Le débit du fluorochlorure de sulfuryle est contrôlé grâce à un barboteur contenant une huile Voltalef "10-15-7S", huile dense, non volatile et stable en présence du fluorochlorure de sulfuryle. A la sortie du tube réactionnel, les gaz passent successivement dans un flacon de garde, deux barboteurs B_1 et B_2 contenant chacun environ 300 millilitres de soude normale, un barboteur B_3 contenant de l'eau et une colonne remplie de chlorure de calcium C . Le fluorure de sulfuryle est recueilli dans les pièges P_1 et P_2 refroidis par le mélange carboglace acétone. Enfin, il est stocké dans une bouteille métallique.

Le fluorure de sulfuryle est identifié par son spectre infrarouge (44) déterminé en phase gazeuse dans les mêmes

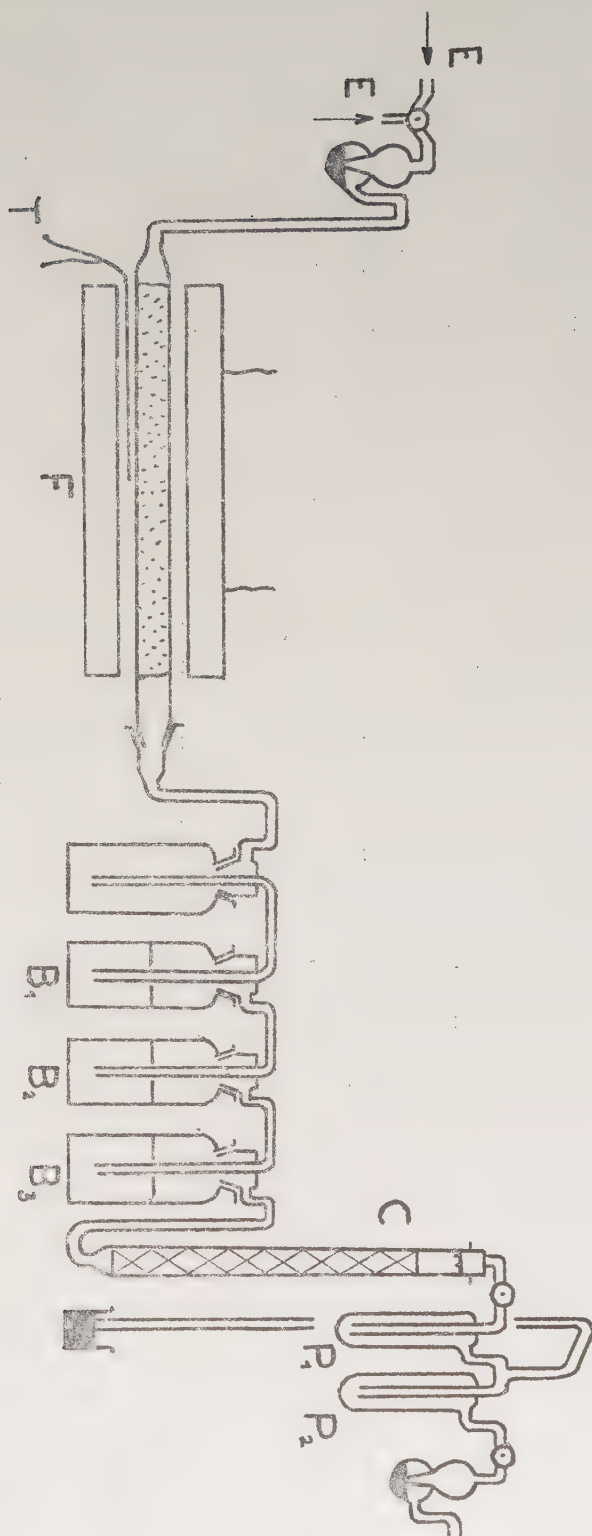


Figure 12 - Fluoruration de SO_2ClF

- F : Four à résistance contenant un tube "Pyrex" (L = 50 cm ; $\varnothing$ = 4 cm)
 B₁-B₂ : Barboteurs contenant NaOH
 B₃ : Barboteur contenant de l'eau
 C : Colonne à CaCl_2
 P₁-P₂ : Pièges recueillant SO_2F_2
 T : Thermocouple B.T.F.-C.T.F.

conditions que celles décrites à propos du fluorochlorure de sulfuryle.

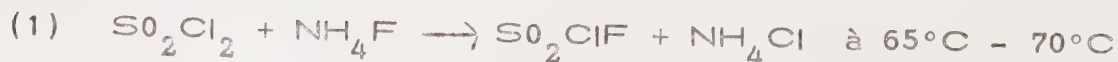
Le rendement pondéral en fluorure de sulfuryle purifié est calculé par rapport à la quantité de fluorochlorure de sulfuryle consommée. Le tableau IV donne les valeurs moyennes obtenues en fonction de la température.

TABLEAU IV

Température de réaction :	230°C	280°C	330°C	400°C	450°C
rendement pondéral SO_2F_2 en % :	25	60	30	Néant	Néant

Ces chiffres montrent que le meilleur rendement en fluorure de sulfuryle, 60 %, est obtenu en opérant à une température légèrement inférieure à 300°C. A cette température le tube de pyrex n'est pas attaqué par les produits fluorés.

Ceci étant établi, nous avons pu effectuer, dans deux appareils montés en série, les deux fluorurations successives suivantes :





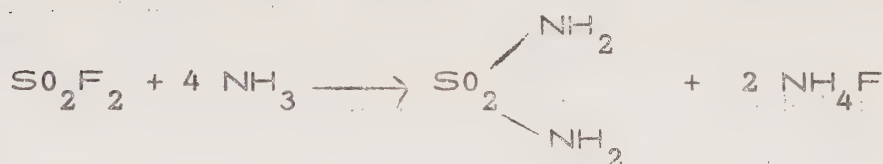
En opérant ainsi nous n'avons pas à purifier le fluorochlorure de sulfuryle provenant de la première fluoruration et nous recueillons directement en fin d'opération du fluorure de sulfuryle pur par simple passage des gaz dans une solution de soude normale.

La préparation du fluorure de sulfuryle est effectuée de cette manière sans attaque des appareils et à partir de composés simples dont la manipulation ne présente pas de difficultés.

Parallèlement à ceci, nous avons préparé du fluorure de sulfuryle par fluoruration directe du chlorure de sulfuryle par le fluorure de potassium. La réaction se produit à 400°C . A cette température nous avons constaté d'une part que le tube en pyrex était attaqué par le fluorure de potassium et d'autre part que le chlorure de sulfuryle se dissocie en libérant du chlore (43). Dans ces conditions, le choix des matériaux pouvant être utilisés à la fabrication des réacteurs devient délicat. Le passage par l'intermédiaire du fluorochlorure de sulfuryle évite ces difficultés.

PREPARATION DE LA SULFAMIDE A PARTIR DU
FLUORURE DE SULFURYLE.

En 1923, TRAUBE et REUBKE (93) montrent que la sulfamide pouvait être obtenue d'une façon avantageuse en faisant agir sur l'ammoniac non pas le chlorure mais le fluorure de sulfuryle. En effet, la stabilité du fluorure de sulfuryle permet l'emploi de solutions aqueuses d'ammoniac et, d'après les auteurs la réaction est quantitative :



Les ions fluorure qui apparaissent sont éliminés à l'état de fluorure de calcium au moyen de carbonate de calcium.

Le mode opératoire préconisé par TRAUBE et REUBKE consiste à faire absorber du fluorure de sulfuryle gazeux par une solution ammoniacale très concentrée, en excès, et dans laquelle du carbonate de calcium est maintenu en suspension par agitation. Après filtration, la solution ammoniacale est évaporée sous vide. Le précipité recueilli est séché, puis, par recristallisation dans l'alcool ils obtiennent de la sulfamide pure dont le point de fusion est 93°C.

Malgré sa simplicité, cette méthode n'a pas été utilisée (106) surtout à cause de la difficulté d'obtention du fluorure de sulfuryle, produit que TRAUBE et REUBKE obtenaient, ainsi que nous l'avons déjà dit, par décomposition thermique du fluorosulfonate de baryum (92).

Initialement, nous avons reproduit le travail de TRAUBE et REUBKE.

Nous faisons arriver du fluorure de sulfuryle, environ 4 litres, dans une solution d'ammoniaque à 25 %, le carbonate de calcium étant maintenu en suspension dans la solution par une agitation énergique. Nous effectuons la réaction dans un ballon à trois tubulures. Deux barboteurs à boules permettent de suivre le débit et l'absorption du fluorure de sulfuryle. La tubulure centrale permet l'agitation.

Nous avons remarqué que la vitesse d'absorption du fluorure de sulfuryle est irrégulière : lente au début de la réaction, elle va en augmentant au fur et à mesure que le milieu réactionnel s'échauffe. Elle reste ensuite pratiquement constante alors que la température de réaction se stabilise vers 30°C.

Après séparation des sels de calcium, la solution est évaporée sous vide dans l'évaporateur rotatif E.R.A.L. L'analyse chromatographique du produit recueilli, analyse faite en utilisant le solvant I, à base de dioxanne, montre que la sulfamide

ainsi obtenue contient de petites quantités de sulfamate d'ammonium et d'imidodisulfamide.

Le sulfamate d'ammonium ainsi mis en évidence peut avoir deux origines :

- Soit l'hydrolyse de la sulfamide en milieu alcalin (91)



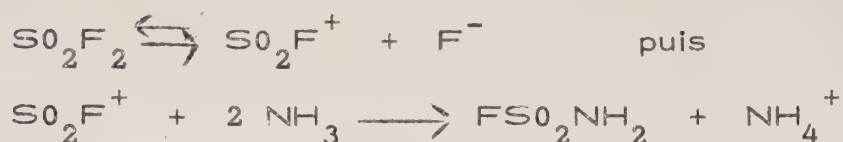
- Soit l'hydrolyse de l'imidodisulfamide ou de son sel d'ammonium, lequel est très hygroscopique et s'hydrolyse encore plus facilement que la sulfamide elle-même (36) :



Nous avons vérifié que dans ces conditions la sulfamide subit effectivement une certaine hydrolyse conduisant au sulfamate d'ammonium, ceci en mettant un peu de sulfamide dans une solution ammoniacale de même concentration que celle utilisée lors de la préparation effectuée ci-dessus.

Il paraît tentant d'expliquer la formation de l'imidodisulfamide, au cours de la réaction étudiée, d'une façon similaire à

celle que nous avons employée pour expliquer son apparition lors de l'action du fluorochlorure du sulfuryle sur l'ammoniac. Bien qu'aucune publication scientifique ne fasse état du fluorure d'amidosulfonique (FSO_2NH_2) sa préparation industrielle et son utilisation comme insecticide sont couvertes par un brevet (3). Nous pouvons donc penser qu'en solution le fluorure de sulfuryle se dissocie suivant le schéma :



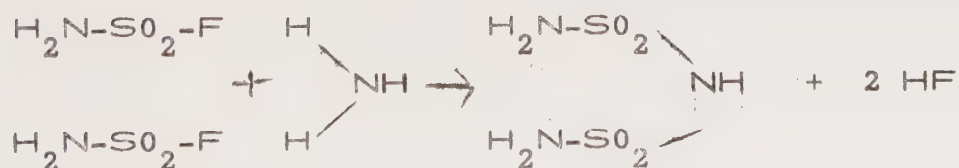
Ainsi, dans un premier temps, il y aurait formation de sulfamide :



puis, dans un second temps, l'imidodisulfamide se formerait suivant deux mécanismes possibles :

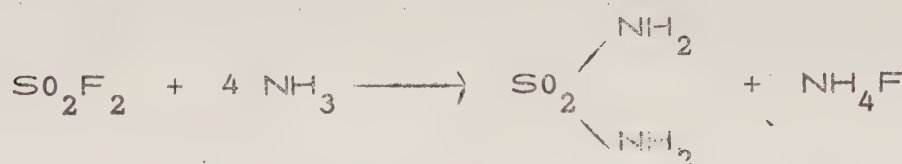


ou



Ces corps, en milieu ammoniacal, se transforment en sels d'ammonium.

Au total : D'une part, nous devons souligner que TRAUBE et REUBKE, en fonction des méthodes d'analyse dont ils disposaient, devaient vraisemblablement penser que la réaction entre le fluorure de sulfuryle et l'ammoniaque se faisait suivant un processus unique :



D'autre part, nous devons préciser avoir montré, premièrement, qu'il se forme au cours de cette réaction de petites quantités d'imidodisulfamide provenant d'une réaction secondaire, deuxièmement, que la vitesse d'absorption du fluorure de sulfuryle est fonction de la température du milieu réactionnel, troisièmement, que l'utilisation d'une solution ammoniacale très concentrée provoque l'hydrolyse partielle de la sulfamide formée.

En fonction des observations développées ci-dessus et faites en reproduisant le travail de TRAUBE et REUBKE, nous avons étudié les facteurs sur lesquels il faut agir pour préparer de la sulfamide avec le meilleur rendement. Ces facteurs sont la concentration des solutions d'ammoniac et la température de réaction. Nous verrons qu'ils sont étroitement liés et qu'il faut les faire varier simultanément.

Ainsi que nous l'avons dit, TRAUBE et REUBKE utilisaient une quantité d'ammoniaque bien supérieure à celle

nécessaire à la transformation complète du fluorure de sulfuryle en sulfamide. D'après leurs indications, nous pouvons évaluer la quantité d'ammoniaque utilisée pour former de la sulfamide à environ un dixième de la quantité d'ammoniaque mise en oeuvre.

Le fait d'opérer avec ce gros excès d'ammoniaque présente deux inconvénients. D'une part, en milieu alcalin la sulfamide s'hydrolyse en donnant du sulfamate d'ammonium ; ceci diminue le rendement en sulfamide et rend nécessaire sa purification. D'autre part, après réaction, l'évaporation de la solution aqueuse contenant la sulfamide est rendue plus longue par la présence de cet excès d'ammoniaque, lequel du reste est perdu.

Ainsi que nous l'avons signalé plus haut, la vitesse d'absorption du fluorure de sulfuryle par la solution d'ammoniac varie au cours de la réaction, initialement très lente, elle s'accélère en même temps que la solution réactionnelle s'échauffe. Cette constatation que TRAUBE et REUBKE n'avait pas faite nous a amené à étudier l'action de la température sur la réaction, et à montrer qu'une augmentation de température, dans un certain intervalle, favorise l'absorption du fluorure de sulfuryle.

De plus, il faut remarquer que la concentration de la solution d'ammoniac utilisée dépend de la température. En particulier, la solution à 25 % employée par TRAUBE et REUBKE correspond à une solution saturée en ammoniac à la température ambiante (25°C). Si on veut donc élever la température de réaction, il faut utiliser des solutions ammoniacales beaucoup plus

diluées que celle indiquées par ces auteurs.

Tenant compte des remarques précédentes, nous opérons dans un ballon de 500 millilitres à trois tubulures muni d'un agitateur, et relié à deux barboteurs à boules permettant le contrôle du débit et de l'absorption du fluorure de sulfuryle. Le ballon réactionnel est placé dans un bain marie.

Pour ces essais nous avons employé des solutions d'ammoniac de plus en plus étendues, la plus diluée d'entre elles l'étant quatre fois plus que celle utilisée par TRAUBE et REUBKE (24° Bé). Dans tous les cas nous avons fait passer du fluorure de sulfuryle dans ces solutions jusqu'à saturation, la solubilité du fluorure de sulfuryle dans l'eau étant très faible (94).

Nous avons constaté qu'en opérant dans un intervalle de température allant de 30°C à 60°C, l'absorption du fluorure de sulfuryle dans les solutions d'ammoniac diluées augmente si la température à laquelle est effectuée la réaction augmente. Par contre, au-dessus de 60°C, l'absorption du fluorure de sulfuryle diminue et à 75°C elle est sensiblement égale à celle observée à 30°C, aussi les quantités de sulfamide obtenues à ces deux températures sont comparables.

Le tableau V indique les quantités de sulfamide obtenues en saturant 300 millilitres d'ammoniaque par du fluorure de sulfuryle, ceci en fonction de la température à laquelle la réaction est effectuée et de la concentration en ammoniac de la

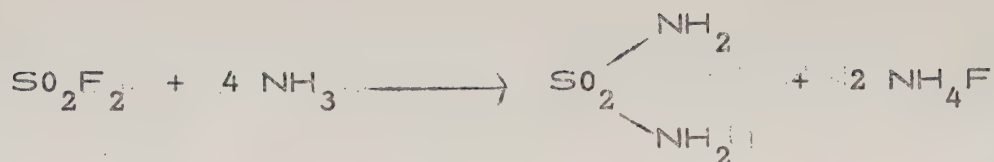
solution utilisée. La saturation de la solution ammoniacale était obtenue dans la plupart des cas en 5 à 6 heures.

TABLEAU V

Concentration des solutions ammoniacales en grammes par litre	:	Température de réaction en °C	:	Masse de sulfamide obtenue après purifi- cation en grammes
	:		:	
218,4	:	30	:	9,1
218,4	:	40	:	14,2
169,8	:	50	:	16
132	:	50	:	16,5
132	:	60	:	15,7
77,2	:	60	:	20,5
77,2	:	75	:	8,6
	:		:	

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par M. GERBER (communication privée).

D'après ces chiffres, le meilleur rendement en sulfamide est obtenu en saturant une solution ammoniacale à 77 grammes par litre et en opérant à 60°C ; dans ces conditions on peut noter que la quantité d'ammoniac engagée suivant la réaction :



correspond à 75 % de l'ammoniac en solution et que tout le fluorure de sulfuryle absorbé a réagi étant donné sa faible solubilité dans l'eau, 1/10 ème en volume, (94).

Nous pouvons, de plus, faire les remarques suivantes :

- L'évaporation sous vide de la solution faiblement alcaline obtenue après séparation des sels de calcium peut se faire à une température de 80°C assez rapidement sans provoquer de décomposition de la sulfamide.

- L'analyse chromatographique du précipité brut montre que la sulfamide est toujours accompagnée de petites quantités d'imidodisulfamide et de sulfamate d'ammonium.

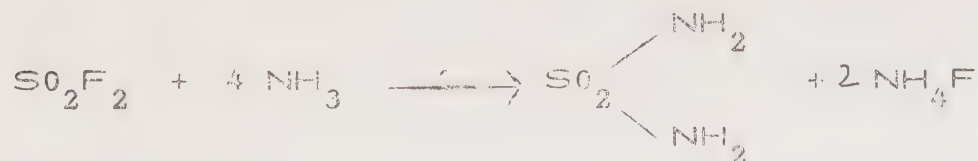
- La recristallisation du précipité dans l'alcool absolu provoque dans tous les cas une perte de masse de 10 % de la masse initiale ce qui semble indiquer que l'hydrolyse de la sulfamide en sulfamate n'est pas la cause de la baisse de rendement observée à des températures supérieures à 60°C.

CONCLUSION

En effectuant la fluoruration du fluorochlorure de sulfuryle par le fluorure de potassium à 300°C, nous avons obtenu du fluorure de sulfuryle pur après un simple traitement chimique.

Cette méthode de préparation facile à mettre en oeuvre nous a permis de préparer du fluorure de sulfuryle en quantité suffisante pour étudier sa réaction, entre 30°C et 80°C, avec des solutions aqueuses d'ammoniac beaucoup plus diluées que celle préconisée par TRAUBE et REUBKE.

En opérant à 60°C avec une solution ammoniacale à 15°Bé, 75 % de l'ammoniac en solution réagit avec la totalité du fluorure de sulfuryle mis en oeuvre pour donner la sulfamide suivant la réaction :



La sulfamide brute obtenue dans ces conditions contient de l'imidodisulfamide et du sulfamate d'ammonium comme impuretés, la présence de ce dernier corps étant due en grande

partie à l'hydrolyse de l'imidodisulfamide.

La présence de l'imidodisulfamide laisse supposer la formation intermédiaire de fluorure d'amidosulfonique au cours de la réaction entre le fluorure de sulfuryle et l'ammoniac.

CHAPITRE V

DECOMPOSITION THERMIQUE DE LA SULFAMIDE

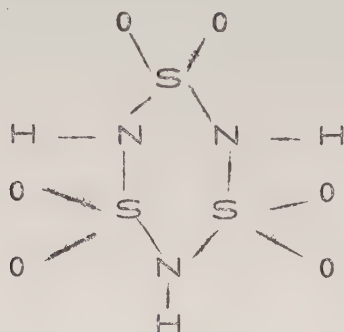
Pratiquement la sulfamide a toujours été préparée par les auteurs qui l'ont étudiée à partir du chlorure de sulfonyle. Obtenue dans ces conditions, elle doit être extraite d'un mélange complexe (58) et malgré plusieurs recristallisations, cette sulfamide n'est pas pure ; nous n'en voulons pour preuve que la valeur du point de fusion qui est comprise, suivant les auteurs, entre 75°C et 93°C. W. TRAUBE (90) pour sa part donne pour température de fusion des valeurs allant de 75°C à 81°C ; de plus, il indique que par chauffage la sulfamide se décompose à partir de 100°C. Plus récemment Ed. G. DEGERING et G. GROSS (17) qui donnent comme point de fusion 93°C signalent que des vapeurs d'ammoniac se dégagent dès cette température.

De son côté, W. TRAUBE (90) met en évidence, par chauffage de la sulfamide, vers 200°C, la formation de sulfimide :



Ce produit sera isolé plus tard par HANTZCH et HOLL (35) qui, par étude de ses sels d'argent et de baryum

donnent à ce corps une formule trimère analogue à celle de l'acide cyanurique :



Cette formule est confirmée par l'étude de la diffraction des rayons X par le sel d'argent de la trisulfimide (1).

Par ailleurs, d'après HEINZE et MEUWSEN (41) la sulfamide se transforme vers 200°C en sel d'ammonium de la trisulfimide :



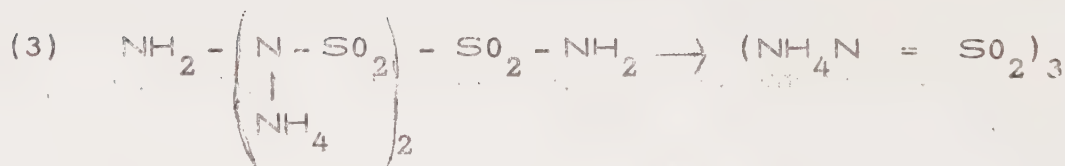
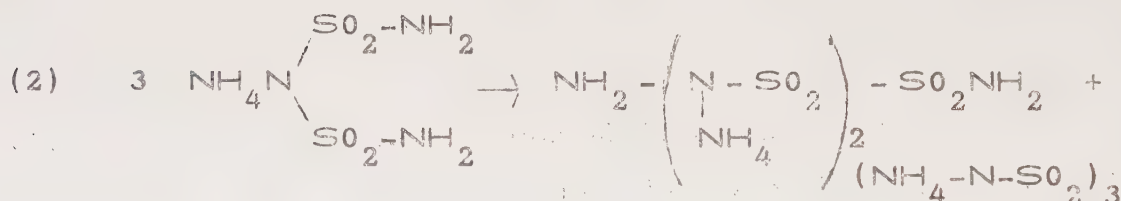
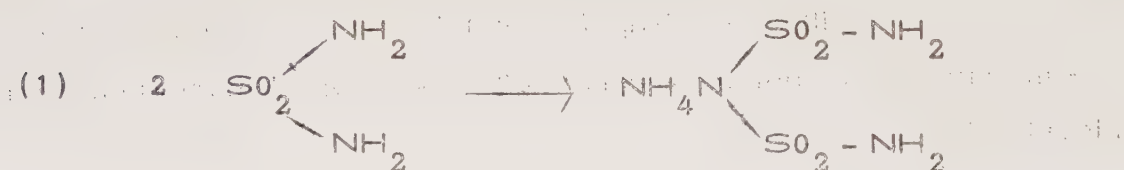
Cette réaction s'effectue à raison de 70 % à condition de suivre un mode opératoire bien défini ; de plus, à partir de 210°C le sel d'ammonium de la trisulfimide se décompose.

La décomposition thermique de la sulfamide entre la température de son point de fusion et 200°C a fait l'objet d'une étude très récente de Yukio ITO (46). Ce dernier opère sur des quantités de l'ordre de 5 grammes. Il chauffe de la sulfamide jusqu'à une certaine température, au bain d'huile, et il

effectue ensuite l'analyse chimique du mélange obtenu.

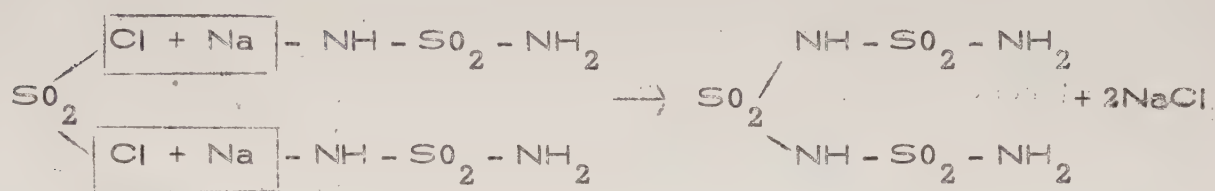
L'identification, par diffraction de rayon X, de certains sels d'argent, en particulier ceux de la trisulfimide et de l'imidodisulfamide complète cette étude.

Y. ITO conclut à la suite de ce travail que la sulfamide se transforme, en dessous de 170°C , en sel d'ammonium de l'imidodisulfamide (équation 1) et au-dessus de 170°C en sel d'ammonium de la sulfuryldisulfamide puis en sel d'ammonium de la trisulfimide (équations 2 et 3).



Comme le sel d'ammonium de la sulfuryldisulfamide peut être considéré comme le trimère de la sulfamide Yukio ITO par comparaison avec ce qui se passe lors de la décomposition

de l'urée (102) le nomme trisulfamide. Il pense l'avoir isolé pur, sous forme d'un sel d'argent dont il donne le spectre obtenu par diffraction de rayons X (47). Ce même composé a été synthétisé pour la première fois par MEUWSEN et PAPENFUSS (65) à partir de chlorure de sulfuryle et du sel de sodium de la sulfamide



Ces auteurs l'appellent sulfuryldisulfamide, nous avons employé dans notre étude cette dernière terminologie.

Toujours d'après Y. ITO, lorsque les produits de décomposition de la sulfamide sont maintenus pendant deux heures à 200°C le sel d'ammonium de la sulfuryldisulfamide se transpose en sel d'ammonium de la trisulfamide et le produit final de la décomposition thermique de la sulfamide est constitué pour 80 % par de la trisulfimide.

Ce schéma séduisant par sa simplicité ne rend compte qu'en partie de la réalité et conduit à des conclusions partiellement erronées. Nous avons donc repris cette étude par thermogravimétrie.

La sulfamide utilisée pour ce travail est préparée à partir du fluorure de sulfuryle, ce mode d'obtention donnant, comme nous l'avons vu, un composé contenant très peu d'impuretés.

Elle est recristallisée trois fois de suite dans l'alcool absolu puis une fois dans l'acide acétique ; ce dernier solvant permet d'obtenir un produit mieux cristallisé que celui obtenu par traitement dans l'alcool. L'étude de la sulfamide par diffraction des rayons X a montré qu'elle cristallisait dans le système orthorombique (95)

Le point de fusion de cette sulfamide, déterminé au microscope à platine chauffante, est de 92°C.

Le spectre infra-rouge de la sulfamide n'étant pas publié, nous l'avons déterminé suivant la technique classique utilisant des pastilles de bromure de potassium. Nous avons employé un appareil enregistreur PERKINELMER, modèle 21, à double faisceau et avec optique en chlorure de sodium. Sur le spectre (figure 13) où 5 centimètres représentent un micron nous avons pu mettre en évidence :

- la vibration de valence de NH_2 : 3280 cm^{-1}
- la vibration de déformation de NH_2 : 1555 cm^{-1}
- la vibration de valence antisymétrique de SO_2 : 1355 cm^{-1}
- la vibration de valence symétrique de SO_2 : 1160 cm^{-1}
- la vibration d'oscillation de NH_2 : 1130 cm^{-1}

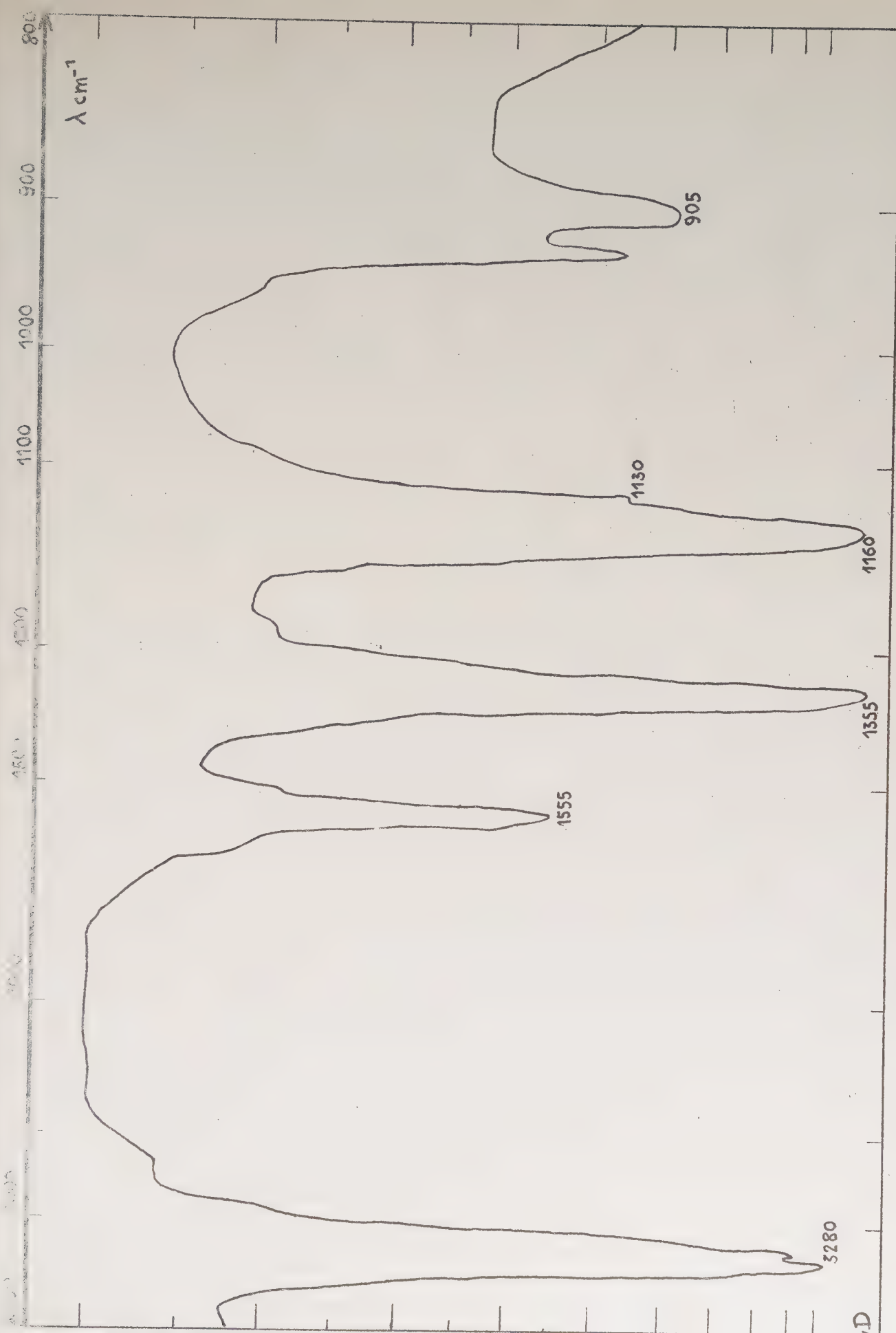


Figure 13 - Spectre I.R. de la sulfamide

1 - ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE

La décomposition thermique de la sulfamide a été étudiée dans l'intervalle de température compris entre son point de fusion et 300°C , température qui correspond sensiblement à la transformation en sulfate d'ammonium des divers produits obtenus par pyrogénéation. Nous avons utilisé une thermobalance A.D.A.M.E.L. type TH 59, modèle 2, en opérant sur des prises d'essai de sulfamide d'environ 100 milligrammes.

Les chauffages ont été effectués dans l'air, l'expérience nous ayant montré que le fait d'opérer en atmosphère inerte, réductrice ou oxydante n'amène pas de changements notables dans le mode de décomposition ; la figure 14 représente les courbes de thermogravimétrie obtenues en opérant avec des vitesses de chauffage différentes.

La courbe (3) obtenue avec une vitesse de chauffage de 100°C par heure montre une décomposition totale du produit à 285°C , lequel, jusqu'à cette température, ne subit pas de perte de masse.

Avec des montées en températures plus lentes, la décomposition de la sulfamide commence vers 220°C . Ainsi les courbes (1) et (2) ont été obtenues avec des vitesses de chauffage de 25°C et 50°C par heure. Bien que ces courbes montrent

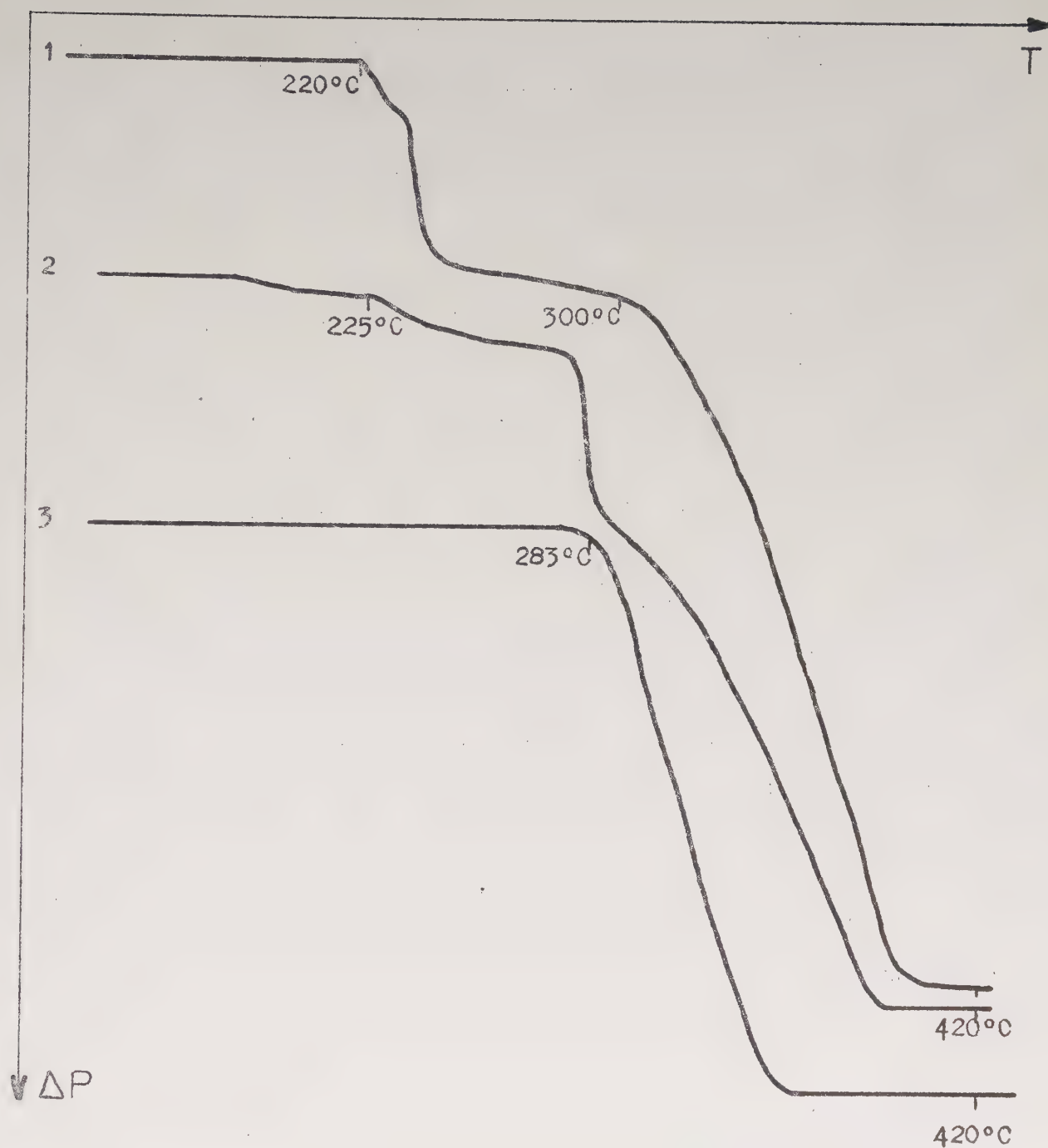


Figure 14 - Courbes de thermogravimétrie de la sulfamide

- 1 - Vitesse de chauffage 25°C/H
- 2 - Vitesse de chauffage 50°C/H
- 3 - Vitesse de chauffage 100°C/H

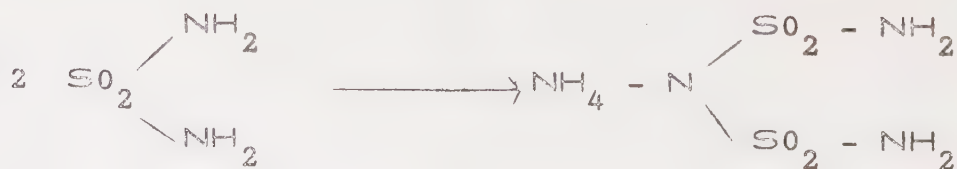
que jusqu'à 200°C la sulfamide ne subit pas de perte de masse, l'analyse thermique d'un échantillon de 5 grammes de sulfamide avec une vitesse de chauffe de 50°C par heure met en évidence trois phénomènes exothermiques aux environs de 140°C, 200°C et 220°C.

L'interprétation de ces résultats n'a pu être effectuée qu'après analyse par chromatographie sur papier des produits formés à une température donnée. Pour ceci les échantillons de sulfamide placés dans le creuset de la thermobalance étaient chauffés jusqu'à une certaine température avec une vitesse de chauffage de 50°C par heure, puis ils étaient ramenés rapidement à la température ambiante et conservés dans un dessiccateur avant analyse.

L'analyse chromatographique nous a permis de constater ce qui suit :

1°/ jusqu'à environ 150°C la sulfamide ne subit aucune décomposition, ce que nous avons pu confirmer par spectrophotométrie infra-rouge.

2°/ à partir de 160°C la sulfamide se transforme partiellement en imidodisulfamide sans perte de masse :



3°/ à 180°C, toujours sans perte de masse, la sulfamide est accompagnée d'un nombre important de composés plus condensés, en particulier de trisulfimide :



4°/ à 230°C la trisulfimide a disparu.

5°/ enfin à 280°C il reste essentiellement du sulfate d'ammonium.

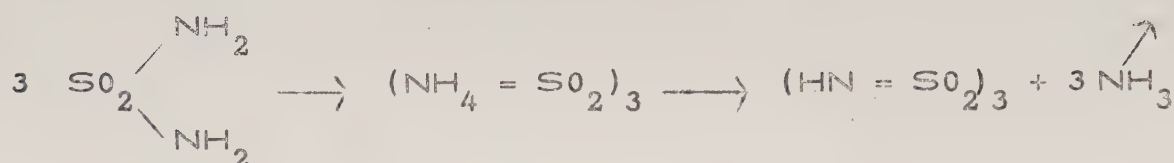
Ces constatations permettent de comprendre l'allure des courbes thermogravimétriques :

- jusqu'à 220°C la sulfamide se transforme en composés plus condensés sans changement de masse, en particulier il apparaît le sel d'ammonium de la trisulfimide ; ceci se traduit sur la courbe thermogravimétrique par une ligne de départ horizontale.



- à 220°C le sel d'ammonium de la trisulfimide se décompose en donnant lieu à un dégagement d'ammoniac. En particulier la perte de masse à 220°C sur la courbe (1) correspond

sensiblement au départ d'une molécule d'ammoniac par molécule de sulfamide mise en oeuvre.



- à 285°C nous sommes en présence de sulfate d'ammonium qui commence à se décomposer à partir de cette température, d'où l'allure que prennent alors les courbes.

Les différences de forme que présentent les courbes de thermogravimétrie entre 220°C et 280°C en fonction de la vitesse de chauffage indiquent que les transformations thermiques de la sulfamide sont des phénomènes lents. En effet, si la vitesse de chauffage est lente (courbe 1), la trisulfimide se forme en grande quantité puis son sel d'ammonium se décompose avec perte de masse à 220°C. Si au contraire la montée en température est rapide (courbe 3) la trisulfimide n'a pas le temps de se former et il n'y a pas de perte de masse jusque vers 280°C.

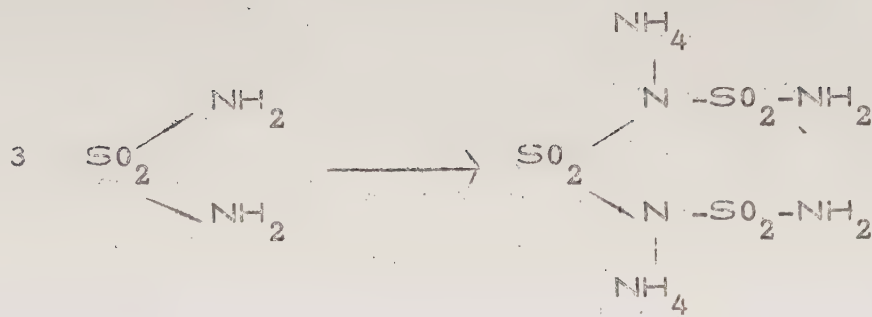
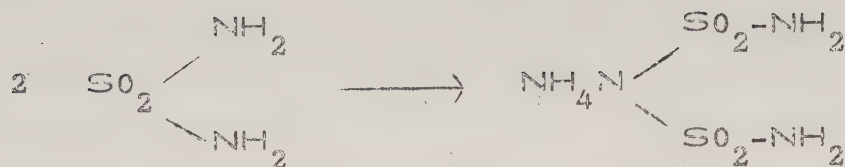
2 - ETUDE DES TRANSFORMATIONS THERMIQUES

Ayant constaté que les transformations subies par la sulfamide se faisaient lentement, nous avons jugé intéressant de maintenir des échantillons de sulfamide, à température constante, pendant des temps assez longs pour que les transformations soient complètes. Ceci nous a permis, de plus, de déterminer les domaines d'existence des divers corps formés par décomposition de la sulfamide avec une vitesse de chauffage moyenne.

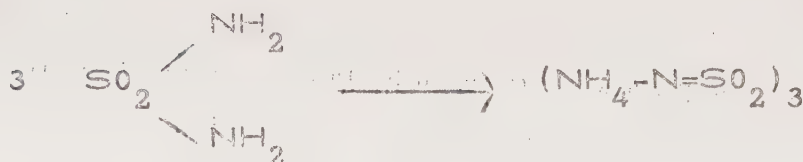
Pour ceci, après une montée en température à la vitesse de 50°C à l'heure, nous avons maintenu les échantillons de sulfamide à une température constante respectivement pendant trente minutes, une heure, deux heures et trois heures. L'analyse chromatographique montrant qu'au bout de trois heures de chauffage isotherme la nature et la quantité des produits de décomposition sont invariables, nous admettons qu'à la suite d'un tel traitement la transformation subie par la sulfamide est complète.

En opérant par chauffage isotherme la sulfamide commence à subir des transformations à partir de 140°C .

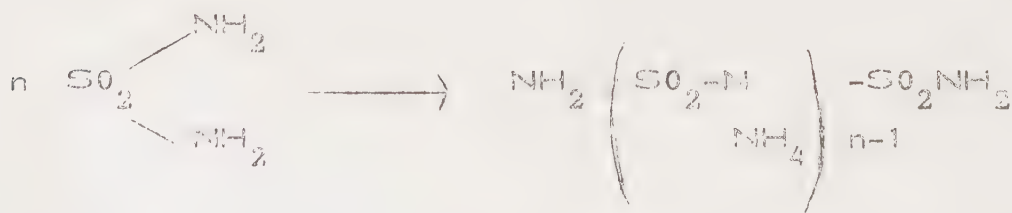
Dès 150°C elle paraît se polymériser car on met en évidence sur le chromatogramme l'imidodisulfamide et la sulfuryl-disulfamide :



Il se forme également de la trisulfimide :



- Entre 160°C et 170°C en plus des composés précédemment cités, il apparaît des amides condensées pour lesquelles n est supérieur à 3 :



L'existence de ces corps de poids moléculaires élevés se traduit par une traînée au bas du chromatogramme.

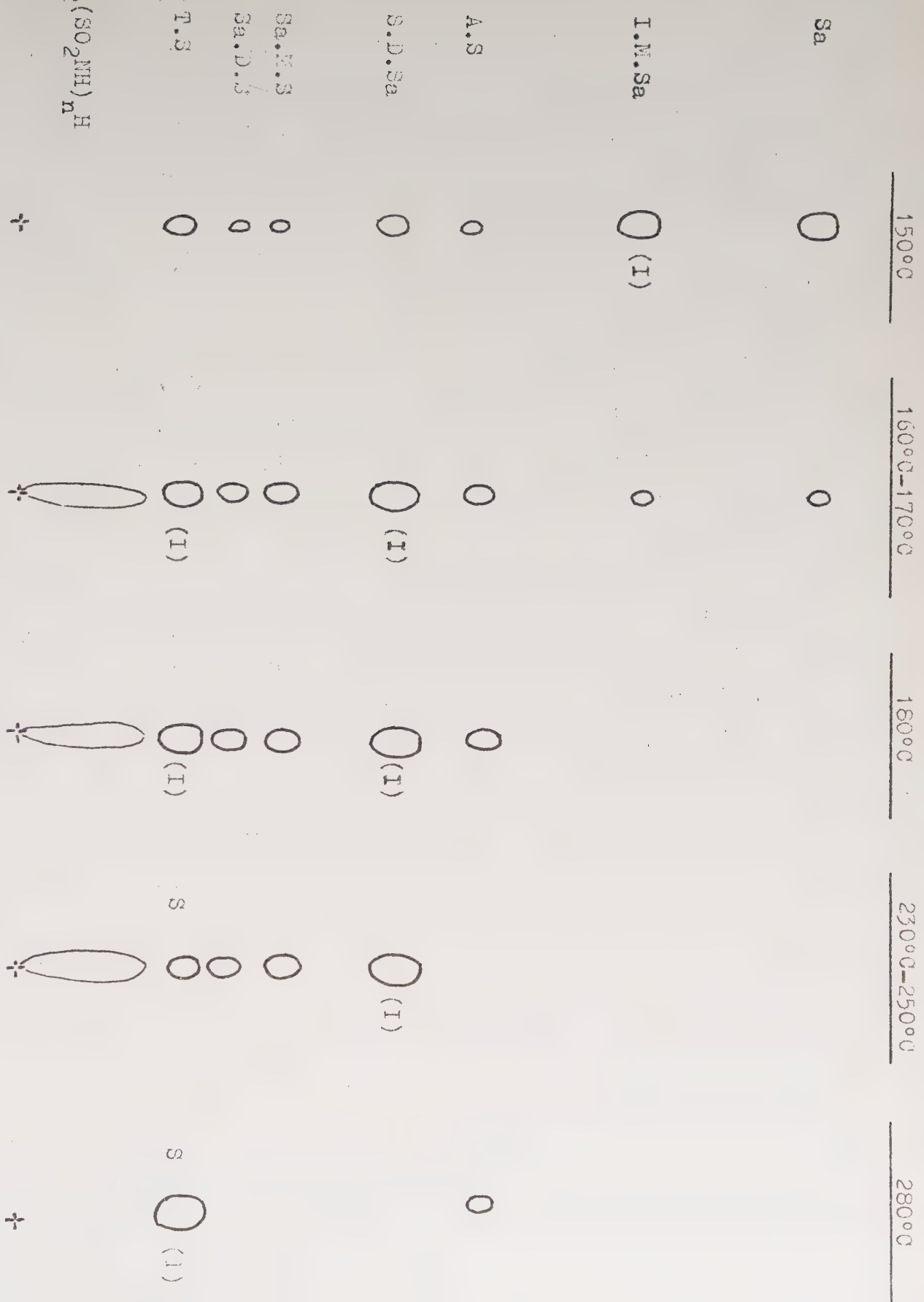


Figure 15 - Chromatogrammes obtenus à partir des produits formés à différentes températures par chauffage de la sulfamide

De plus, ces composés condensés s'hydrolysent en donnant l'amidosulfonate et les sulfamides mono et di-sulfonate, corps qui apparaissent déjà en petite quantité sur le chromatogramme de produits obtenus par chauffage isotherme dès 150°C.

- A 180°C, la sulfamide et l'imidodisulfamide disparaissent totalement.

- A température plus élevée la formation des composés condensés augmente et jusqu'à 250°C nous pouvons mettre en évidence la sulfuryldisulfamide, la sulfamide monosulfonique et les amides condensées.

- Enfin par chauffage isotherme à 280°C le produit de départ subit une perte de masse de 40 % ; l'analyse chromatographique révèle la présence du sulfate d'ammonium et de petites quantités d'amidosulfonate provenant probablement d'une hydrolyse de résidus amidés.

Sur la figure 15 nous avons rassemblé les résultats de l'analyse chromatographique ; les composés les plus abondants y sont indiqués par le signe (1). Les divers composés sont représentés par des taches dont l'étendue correspond approximativement à l'estimation quantitative visuelle que permet l'examen des chromatogrammes.

Pour compléter cette étude nous avons effectué l'analyse chromatographique des produits obtenus par chauffage isotherme de l'imidodisulfamide et de son sel d'ammonium.

Cette analyse montre qu'entre 170°C et 180°C la décomposition de l'imidodisulfamide et de son sel est complète et qu'elle s'effectue en donnant naissance aux mêmes amides condensées que celles dont il a été question ci-dessus. Ceci indique que l'imidodisulfamide se polymérise de la même façon que la sulfamide.

Les amides condensées, de formule générale , $H(NH-SO_2)_nNH_2$ avec $n > 3$ que nous avons mises en évidence au cours de la décomposition thermique de la sulfamide et que nous avons également rencontrées au cours de l'étude de la réaction entre le fluorochlorure de sulfuryle et l'ammoniac sont actuellement très peu connues. Si elles sont scindées rapidement en molécules plus légères par l'eau, elles possèdent néanmoins une certaine stabilité thermique puisque nous les avons mises en évidence lors de chauffages isothermes entre 160°C et 250°C. Nous n'avons pas pu les isoler par l'emploi de solvants usuels ce qui nous aurait permis d'évaluer leur masse moléculaire moyenne.

3 - INTERPRETATION DES RESULTATS

D'une part, on sait que les solutions aqueuses de sulfamide présentent une certaine conductivité électrique qui a été

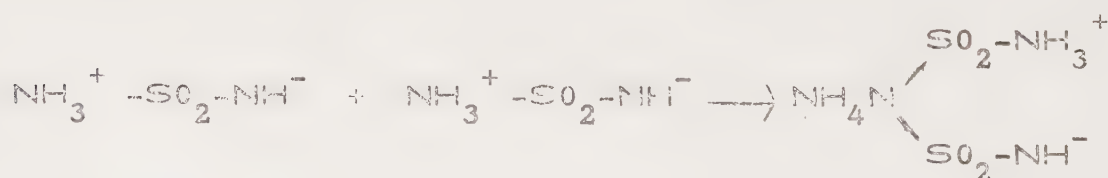
mesurée (80) ; cette conductivité est 25 fois plus forte dans l'ammoniaque que dans l'eau (93) et elle est considérable dans l'ammoniac liquide (26).

D'autre part, les sels de la sulfamide sont bien connus, en particulier nous avons préparé, au cours de notre étude, son sel de sodium $\text{NaNH-SO}_2\text{-NH}_2$. Dans ces conditions la sulfamide peut être considérée comme un donneur de protons (5).

La décomposition thermique de la sulfamide s'effectuant à des températures supérieures à son point de fusion, elle a lieu en phase liquide ; dans ces conditions la sulfamide possède un caractère polaire dû à un transfert de protons d'un groupement NH_2 à l'autre



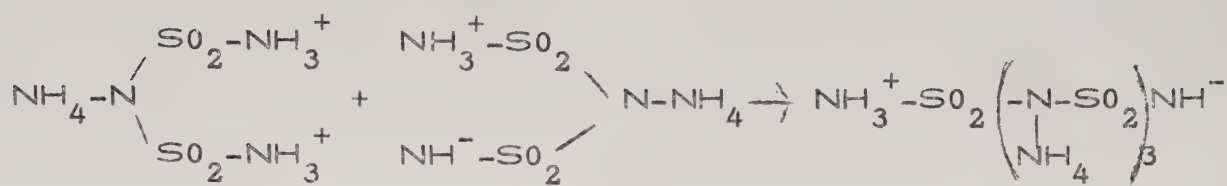
Il est alors possible d'expliquer la formation des composés mis en évidence par chromatographie par réaction de la sulfamide sur elle-même. Au départ, il se forme l'imidodisulfamide :



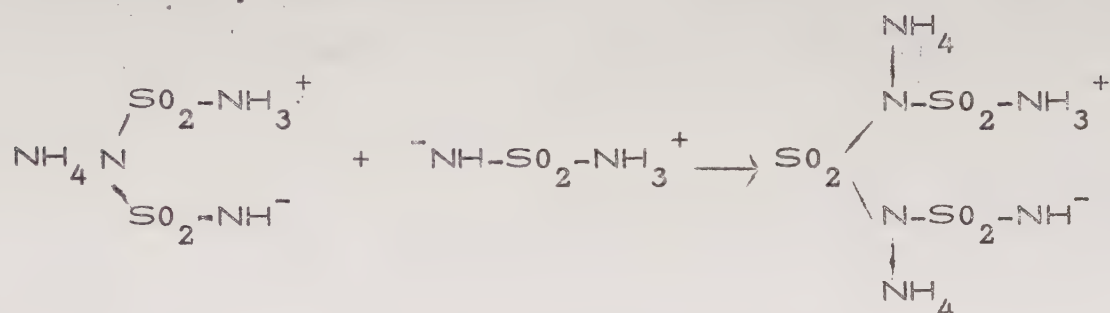
L'imidodisulfamide peut alors soit se stabiliser :



soit réagir sur une autre molécule d'imidodisulfamide :



soit enfin réagir sur une nouvelle molécule de sulfamide pour donner la sulfuryldisulfamide :



La sulfuryldisulfamide peut, de même, soit se stabiliser soit réagir avec une nouvelle molécule de sulfamide. En se poursuivant ce processus va donner naissance aux amides condensées. La sulfuryldisulfamide paraît cependant être plus stable que l'imidodisulfamide puisque nous la retrouvons dans des produits obtenus par chauffage de la sulfamide jusqu'à 250°C.

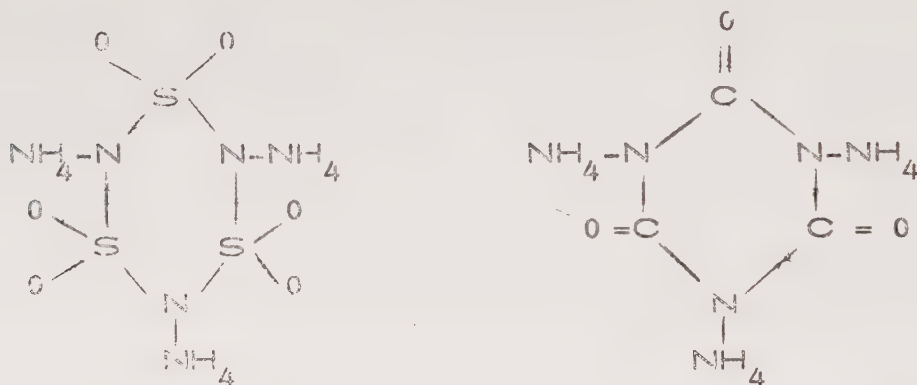
La présence de la trisulfimide dans les produits de décomposition de la sulfamide serait due à une isomérisation de la sulfamide :



Ce schéma étant à rapprocher de la transformation de l'urée en isocyanate (102)



Ce monomère peu stable a tendance à se cycliser (35-1) pour donner la trisulfamide (analogue à l'acide cyanurique) :



Cette transformation de la sulfamide en trisulfimide semble devoir se faire, d'après notre étude, dès 150°C.

En résumé, suivant les conditions opératoires, la sulfamide aurait tendance soit à s'isomériser en trisulfimide soit à se polymériser en donnant naissance à une série d'amides ; nous avons mis en évidence les deux premiers termes de cette série d'amides : l'imidodisulfamide et la sulfuryldisulfamide. Ces deux corps sont analogues au biuret et au triuret dont ils donnent d'ailleurs les réactions caractéristiques (65). Alors qu'un

chauffage lent favorise l'isomérisation de la sulfamide, un chauffage rapide en provoque la polymérisation. Les deux phénomènes bien que se produisant simultanément sont évidemment indépendants l'un de l'autre, la trisulfimide n'étant pas, comme le prétendait Y. ITO, le terme final de la décomposition thermique de la sulfamide.

Schématiquement la décomposition thermique de la sulfamide est représentée par la figure 16.

CONCLUSION

1. La sulfamide est stable thermiquement jusqu'à 140°C ; l'étude thermogravimétrique montre qu'elle peut être portée jusqu'à 200°C sans perte de masse.

Vers 220°C , on observe une diminution de poids, variable suivant la vitesse de chauffage, diminution due à la décomposition du sel d'ammonium de la trisulfimide lequel se forme transitoirement. Enfin, à 280°C la sulfamide se transforme en sulfate d'ammonium.

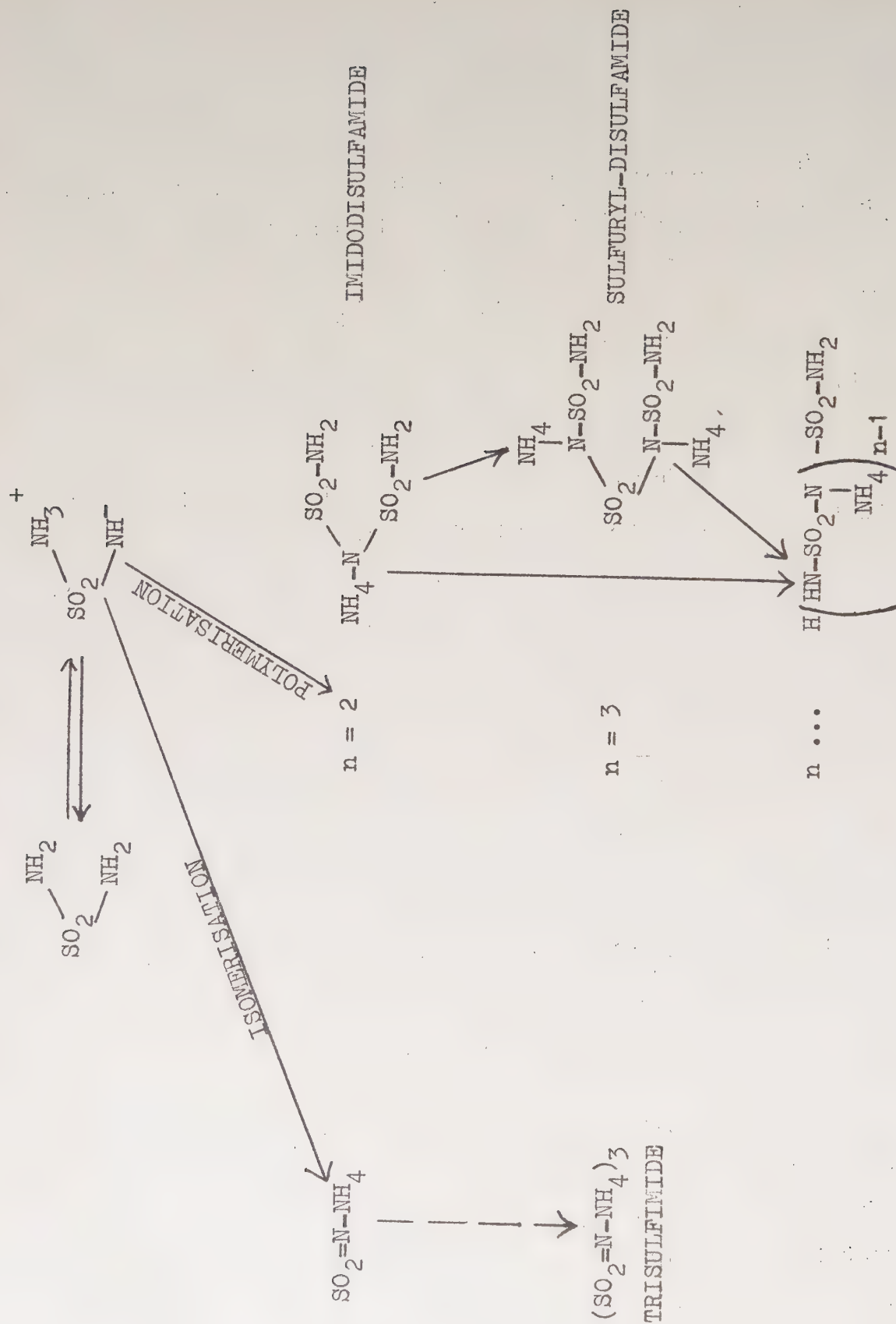


Figure 16 - Schéma de décomposition thermique de la sulfamide

La décomposition thermique de la sulfamide correspondant à des transformations lentes, nous avons étudié les produits formés par chauffage isotherme pendant trois heures. Dès 140°C la sulfamide s'isomérisse et se polymérise simultanément en donnant un grand nombre de composés.

La complexité du phénomène mis en évidence par chromatographie sur papier nous incite à être très prudents dans nos conclusions et à bien préciser les conditions de chauffage.

L'isomérisation favorisée par un chauffage lent conduit à la formation de trisulfimide dont le sel d'ammonium se décompose vers 220°C.

La polymérisation, effectuée à des températures inférieures à 180°C, produit à côté de l'imidodisulfamide, de la sulfuryldisulfamide et des amides linéaires de formule



Au-dessus de 180°C, la sulfamide est entièrement transformée en sulfuryldisulfamide et en amides plus condensées qui sont stables jusqu'à 250°C.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

-:-:-:-:-

Le fluorochlorure et le fluorure de sulfuryle que nous avons utilisés pour préparer la sulfamide ne sont pas commercialisés. Nous les avons préparés de façon simple, à température voisine de l'ambiante, à partir du chlorure de sulfuryle, en utilisant des agents de fluoruration peu agressifs ce qui nous a permis d'utiliser un appareillage entièrement en "Pyrex".

Nous avons mis à profit la grande stabilité du fluorure de sulfuryle pour le purifier au moyen d'un simple traitement par une solution de soude normale.

Le fluorochlorure de sulfuryle est un composé qui n'avait fait l'objet d'aucun travail systématique. Nous avons étudié son hydrolyse ; elle est assez lente avec de l'eau pure mais elle est immédiate avec des solutions de soude de titre égal ou supérieur à 0,5 N. Son analyse nous a amené à réaliser la séparation des anions fluorure et sulfate au moyen d'une résine échangeuse d'ions. La détermination de son spectre infra-rouge en phase gazeuse nous permet de l'identifier sans ambiguïté.

L'étude de la réaction du fluorochlorure de sulfuryle avec l'ammoniac n'aurait pu être menée à bien sans l'emploi de l'analyse par chromatographie sur papier. Cette méthode nous a permis de mettre en évidence, lors de cette réaction, la formation de composés de formule générale $A(NH-SO_2)_nB$ pour

lesquels n est égal ou inférieur à 3.

Au cours de cette étude, effectuée en milieu non aqueux nous avons souligné l'importance de la température sur le déroulement de la réaction. En opérant à -78°C avec l'ammoniac liquide nous avons trouvé une nouvelle méthode de préparation de la sulfamide avec un rendement de 85 à 90 %.

Cette réaction semble se faire par l'intermédiaire du chlorure d'amidosulfonique ($\text{Cl-SO}_2\text{-NH}_2$) lequel est responsable de la formation des nombreux produits ammoniacaux dérivés de l'acide sulfurique qui se forment en même temps que la sulfamide.

Enfin cette étude sur le fluorochlorure de sulfuryle a montré qu'il a une réactivité chimique inférieure à celle du chlorure de sulfuryle.

La réaction entre le fluorure de sulfuryle et l'ammoniac nous paraît être la méthode la meilleure et la plus facile à mettre en oeuvre pour obtenir la sulfamide étant donné qu'elle fait appel à des solutions d'ammoniac. Bénéficiant pour l'étude de cette réaction du travail de TRAUBE et REUBEKE, nous avons amélioré de façon très sensible leur méthode en opérant aux environs de 60°C avec des solutions d'ammoniac assez diluées. Dans ces conditions, nous utilisons environ 75 % de l'ammoniac

et la totalité du fluorure de sulfuryle mis en réaction.

Nous obtenons ainsi, après évaporation de la solution aqueuse, sans précautions spéciales, et après recristallisation dans l'alcool absolu, de la sulfamide pure.

Nous avons montré que la sulfamide peut être chauffée rapidement bien au-dessus de son point de fusion sans subir de décomposition ; ceci permet d'envisager l'augmentation de la température de réaction et par suite le rendement des méthodes de préparation de la sulfamide en phase gazeuse.

L'analyse chromatographique sur papier nous a permis de mettre en évidence la complexité de la décomposition thermique de la sulfamide ; simultanément il se produit une polymérisation et une isomérisation. L'isomérisation de la sulfamide en trisulfimide avait déjà été observée ; quant à sa polymérisation, elle n'avait été qu'entrevue par Yukio ITO. Alors que cet auteur considère ces deux transformations comme étant dues au même phénomène (puisque pour lui la trisulfimide est le composé final de la décomposition thermique), nous avons pu constater que l'isomérisation de la sulfamide en trisulfimide, favorisée par un chauffage lent, est tout à fait indépendante du phénomène de polymérisation.

Enfin tant au cours de la réaction entre le fluorochlorure de sulfuryle et l'ammoniac qu'au cours de la décomposition thermique de la sulfamide, nous avons observé la formation d'amides condensées. Ces composés sont pratiquement inconnus et leur étude reste à faire.

- (24) J.J. FAHEY - Ind. Engng Chem. (Anal. Ed) (1939)
- 11 - 363
- (25) R.A. FLORENTINE - I. MOCKRIN - Office of Naval
Research Technical
Report n° 20 mars 1961
- (26) E.C. FRANKLIN - O.F. STAFFORD - J. amer. chem.
Soc. (1902) - 28 - 83
- (27) F. FROMM - S.M.L. O'DONNELL - Proc. Penna. Acad.
Sci. (1951) - 25 - 8
- (28) K. FUZUKAWA - JAPAN 2137 juin 1953
- (29) R.J. GILLESPIE - E.A. ROBINSON - Canad. J.
Chem (1961) - 39 - 2171
- (30) R.J. GILLESPIE - E.A. ROBINSON - Canad. J.
Chem. (1962) - 18 - 1473
- (31) M. GOEHRING - J. HEINKE - H. MALZ - G. ROOS -
Z. anorg. allg. Chem. (1953)
273 - 200
- (32) T.B. GOWLAND - Brit. 527-713 16 oct. 1940
- (33) R. GRAF - Chem. Ber. (1959) - 92 - 509
- (34) R. GRAF - Ger 947 - 554 16 août 1956
- Ger 940 - 292 15 mars 1956
- (35) A. HANTSCH - A. HOLL - Ber. (1901) - 34 - 3430
- (36) A. HANTSCH - B.C. STUER - Ber (1905) - 38 - 1022

- (37) K. HARMANN - Ger. 869 - 065 3 mars 1953
- (38) G. HECHT - H. HENECKA - Angew. Chem. (1949)
- 61 - 365
- (39) G. HECHT - H. HENECKA - M. MEISENHEIMER -
U.S. 2650-186 25 août 1955
- (40) J. HECKMAIER - H. REINECKE - Ger. 912 - 507
31 mai 1954
- (41) G. HEINZE - A. MEUWSEN - Z. anorg. allg. Chem.
(1954) - 275 - 49
- (42) H. HETTLER - J. Chrom. (1958) - 1 - 389
- (43) R. HEUMANN - M. KOEHLIN - Ger. (1883) - 16 - 602
- (44) G.R. HUNT - H.K. WILSON - Spectrochim. Acta
(1960) - 16 - 570
- (45) Y. ITO - Kogyo Kagaku Zasshi (1959) - 62 - 501
- (46) Y. ITO - Kogyo Kagaku Zasshi (1960) - 63 - 1198
- (47) Y. ITO - Tokyo Kogyo Shikensho Hokoku (1961) - 56 - 9356
C.A (1965) - 62 - 8650
- (48) V. KAS - Sbornick. Ceskolov Akad. Zem. (1948) - 21 -
199
- (49) G. KEMPE - Z. anal. Chem. (1961) - 180 - 9
- (50) AV. KIRSANOV - Y.M. ZOLOTOV - Zh. Obshch. Khim.
(1950) - 20 - 1650

- (51) AV. KIRSANOV - Y.M. ZOLOTOV - Zh. Obshch. Khim
(1952) - 22 - 88
- (52) T.K. KIYOHIRO - K.Y. TUKAKI - Japan 9486 - 156
6 nov. 1958
- (53) M. KORTUM-SEIBER - Angew. Chem. (1947) - 59 - 159
- (54) S. LACROIX - M. LADALADE - Anal. chim. Acta (1950)
- 4 - 68
- (55) J.J. LAFFERTY - E. LOEW - U.S. 3143 - 549
4 août 1964
- (56) H.A. LEHMANN - G. KEMPE - Chem. Tech. (1957)
- 28 - 949
- (57) H.A. LEHMANN - G. KEMPE - Z. anorg. allg. Chem.
(1960) - 307 - 70
- (58) H.A. LEHMANN - G. KEMPE - Z. anorg. allg. Chem.
(1960) - 307 - 79
- (59) G. MANTOVANI - Mondo Latte (1953) 664
- (60) D.E. MARTZ - R.T. LAGEMANN - J. chem. Phys.
(1954) - 22 - 1193
- (61) W. MATTHIAS - der Zuchter (1954) - 24 - 313
- (62) H.G. MACCANN - H.G. TROUT - U. S 2-562-432
31 juillet 1951
- (63) MENTE - Liebigs. Ann. (1888) - 248 - 232
- (64) O. METZGER - W. HESS - H.Z. RAHL - Z. anorg.
allg. Chem. (1931) - 44 - 645

- (65) A. MEUWSEN - T. PAPENFUSS - Z. anorg. allg.
Chem. (1962) - 318 - 190
- (66) H. MOISSAN - P. LEBEAU - C.R. Acad. Sci. (1901)
- 132 - 374
- (67) D.C. MORTIMER - Canad. J. Chem. (1952) - 30 - 655
- (68) National Smelting Co - B.P N° 1082-439 29 déc. 1954
- (69) A.C.D. NEWMAN - Anal. chim. Acta (1953) - 19 - 471
- (70) H.M. NIELSEN - Anal. Chem. (1959) - 30 - 1009
- (71) A.M. PAQUIN - Kunststoffe (1947) - 37 - 165
- (72) A.M. PAQUIN - Ger. 851-497 oct. 1952
- (73) H. PICON - L. DOMANGE - G.R. Acad. Sci. (1952)
- 236 - 704
- (74) F.H. POLLARD - J.F.W. Mc OMIE - Chromatographie
methods of Inorganic Analysis London
1953
- (75) M. PORTHAULT - Thèse Faculté des Sciences de Lyon
1962
- (76) H.V. REGNAULT - Annales de Chimie et de Physique
(1839) - 69 - 170
- (77) O. ROMMEL - Ger. n° 832-882 3 mars 1952
- (78) O. RUFF - Ber (1903) - 36 - 2900

- (79) R. RUH - R.A. DAVIS - K.A. ALLSWEDE - U.S.
3092 - 458 4 juin 1963
- (80) N. SAROW - Versuche über das Sulfamid Berlin 1905
- (81) H. SCHMIDT - H.O. SCHMIDT - Z. anorg. allg. Chem.
(1955) - 279 - 295
- (82) SCHREIBER - Anal. Chem. (1949) - 21 - 1168
- (83) F. SEEL - L. RIEHL - Z. anorg. allg. Chem. (1955)
- 282 - 282
- (84) SHELTON - NIELSEN - FLECHTER - J. Chem. Phys.
(1953) - 21 - 2178
- (85) H.Q. SMITH - F.L. SCOTT - J. Polymer Sci. (1964)
- 2 - 481
- (86) H.V. SMITH - Ind. Engng Chem. (Anal. Ed.) (1935)
- 7 - 23
- (87) N.K. SMIT - Chem. Trade J. (1922) - 71 - 325
- (88) W. SUNDERMAYER - Z. anorg. allg. Chem. (1962)
- 314 - 100
- (89) F. SWARTS - Bull. Soc. Chim. (1924) - 35 - 1557
- (90) W. TRAUBE - Ber. (1892) - 25 - 2 - 2472
- (91) W. TRAUBE - Ber. (1893) - 26 - 607
- (92) W. TRAUBE - J. HOERENZ - F. WUNDERLICH -
Ber. (1919) - 52-B - 1272
- (93) W. TRAUBE - E. REUBKE - Ber (1923) - 56-B - 1656

- (94) M. TRAUTZ - K. EHRMANN - J. prakt. Chem. (1935)
- B-142 - 84
- (95) K.N. TRUEBLOOD - S.W. MAYER - Acta Cryst.
(1956) - 9 - 628
- (96) C.W. TULLOCK - D.D. COFFMAN - J. org. Chem.
(1960) - 25 - 2016
- (97) U.P. URECH - Helv. Chim. Acta (1942) - 25 - 1115
- (98) UCHIDA - ITO - MASUDA - Kogyo Kagaku Zasshi
(1959) - 62 - 499
- (99) L. VAREILLE - Bull. Soc. Chim. (1955) - 872
- (100) R. VOGEL HOGLER - Acta Phys. Austr. (1948) - 1 -
323
- (101) H.A. WALTER - U.S. 2527-861 31 oct. 1950
- (102) J. WERNER - J. Chem. Soc. (1913) - 103 - 2275
- (103) K. WIECHERT - Z; anorg. allg. Chem. (1950) - 261 -
310
- (104) K. WIECHERT - M.L. BURANDT - Revue Fresenius de
Chimie Analytique (1948) - 128
- (105) H.H. WILLARD - O.E. WINTER - Ind. Engng Chem.
(Anal. Ed.) (1933) - 5 - 7
- (106) F.C. WOOD - A.E. BATTYE - J. Soc. Chem. Ind.
52-2-346T (1933)
- (107) M.M. WOYSKI - J. amer. chem. Soc. (1950) - 72 - 919
- (108) I. ZIPKIN - W.D. AMSTRONG - L. SINCER - Anal.
Chem. (1957) - 29 - 310

TABLE DES MATIERES

=====

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1	
Méthodes expérimentales	6
- Chromatographie sur papier	9
- Analyse du fluorochlorure de	
sulfuryle	17
- Séparation des anions fluo-	
rure et sulfate	22
- Dosage des fluorures	23
CHAPITRE 2	
Obtention et analyse du fluoro-	
chlorure de sulfuryle	27
1 - Préparation du fluorochlorure	
de sulfuryle	30
2 - Hydrolyse et analyse du fluo-	
rochlorure de sulfuryle	35
3 - Identification du fluorochlorure	
de sulfuryle	41

	Page
CHAPITRE 3	
Etude de la réaction entre le fluorochlorure de sulfuryle et l'ammoniac	45
1 - Analyse par chromatographie sur papier	48
2 - Analyse quantitative	58
3 - Préparation de la sulfamide	62
4 - Processus réactionnel	63
Conclusions	67
 CHAPITRE 4	
Etude de la préparation de la sulfamide à partir du fluorure de sulfuryle	69
1 - Préparation du fluorure de sulfuryle	71
- Etude de la réaction entre le fluorochlorure de sulfuryle et le fluorure de potassium.	74
2 - Préparation de la sulfamide à partir du fluorure de sulfuryle	79
Conclusions	88
 CHAPITRE 5	
Décomposition thermique de la sulfamide	90
1 - Etude thermogravimétrique	97

	Page
2 - Etude des transformations thermiques	102
3 - Interprétation des résultats	106
Conclusions	110
 CONCLUSIONS GENERALES	 113
 BIBLIOGRAPHIE	 119
 TABLE DES MATIERES	 127

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

APPLICATION DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE
GAZEUSE A L'ANALYSE MINERALE

Vu :

Les Membres du Jury,

R.A. PARIS

J. CUEILLERON

J.C. MERLIN

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des
Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 13 septembre 1965 .

Le Recteur ,
Président du Conseil de l'Université ,

P. LOUIS .

